

**Національна академія наук України
Інститут біоколоїдної хімії ім.Ф.Д. Овчаренка**

Гончарук Олена Владиславівна

УДК 544.77+544.72

**ЕЛЕКТРОПОВЕРХНЕВІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ
ГІДРОДИСПЕРСІЙ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ТА
КРЕМНІЮ ТА ЇХ СТАБІЛІЗАЦІЯ**

02.00.11 – колоїдна хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті біоколоїдної хімії ім.Ф.Д.Овчаренка НАН України

Науковий консультант: доктор хімічних наук
Самченко Юрій Маркович,
Інститут біоколоїдної хімії
ім.Ф.Д.Овчаренка НАН України,
Старший науковий співробітник

Офіційні опоненти: чл.-кор. НАН України, доктор хімічних наук,
Корнілович Борис Юрійович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут» ім. І. Сікорського
професор, завідувач кафедри хімічної технології
кераміки та скла;

доктор хімічних наук, професор
Яремко Зіновій Михайлович,
Львівський національний
університет ім. Івана Франка
завідувач кафедри безпеки життєдіяльності;

доктор хімічних наук,
Савченко Ірина Олександрівна,
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
завідувач кафедри хімії високомолекулярних сполук
хімічного факультету

Захист відбудеться: "8" квітня 2021 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.209.01 в Інституті біоколоїдної хімії ім.Ф.Д.Овчаренка НАН
України за адресою: 03142, 42, бульвар Академіка Вернадського, Київ, Україна

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституті біоколоїдної хімії
ім.Ф.Д.Овчаренка НАН України, бульвар Академіка Вернадського 42, Київ.

Автореферат розіслано „ ___ ” березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Олійник В.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Змішані та індивідуальні наноксиди внаслідок розвиненої питомої поверхні широко використовуються в якості адсорбентів, наповнювачів, каталізаторів, або носіїв лікарських речовин. У всіх випадках практичного застосування їх можна розглядати як складову колоїдної системи з розподілом оксидних наночастинок в газовому або рідкому середовищі, а також в полімерах. Їх структура, морфологія і поверхневі властивості в значній мірі визначають взаємодії на межі розподілу фаз, а саме з дисперсійним середовищем та адсорбційні властивості по відношенню до низько- та високомолекулярних сполук, як і макровластивості колоїдних систем в цілому. Структура та концентрація активних центрів поверхні наноксидів, до яких належать ОН-групи в різних координаціях (бренстедівські), і неповно координовані атоми металів (льюїсівські), можуть суттєво розрізнятися в залежності від зв'язаного з киснем атому металу або металоїду, його координаційного числа, а для змішаних оксидів зі структурою твердого розчину від наявності сусіднього атому. Здатність до полярних чи неполярних взаємодій та дисоціації цих поверхневих ОН-груп обумовлює властивості наноксидів в різних середовищах. В гідродисперсіях частина поверхневих ОН-груп дисоціює або приєднує протони, утворюючи подвійний електричний шар (ПЕШ) навколо поверхні, який визначає агрегативну поведінку частинок, адсорбцію іонів металів і структурно-механічні властивості дисперсій, в той час як адсорбційні властивості наноксидів по відношенню до полімерів обумовлюються можливістю поверхневих ОН-груп утворювати водневі зв'язки з функціональними групами полімеру. Варіюючи склад і умови синтезу можна цілеспрямовано змінювати властивості колоїдних систем або композитів складу наноксид/полімер. Тому визначення взаємозв'язку умови синтезу–структура–властивості є актуальним для прогнозування і спрямованого регулювання властивостей різних колоїдних систем. Дослідження впливу морфології та поверхневих властивостей наноксидів на явища та процеси на межі розподілу фаз в газовому та водному середовищах, а також в наповнених полімерах дозволить глибше розуміти ефекти та закономірності, що забезпечують їх поведінку в різних середовищах, але й для цілеспрямовано змінювати їх характеристики, важливі при конкретному використанні цих матеріалів в якості адсорбентів, наповнювачів та при біомедичних застосуваннях.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренко НАН України в рамках держбюджетних тем Міністерства освіти та науки України: «Нові наноматеріали біомедичного призначення на основі гідрогелевих і біомінеральних колоїдних структур» (2017-2019 р. р., № держреєстрації 0110U001453 № 42/15-Н), «Процеси самоорганізації в складних колоїдних і біоколоїдних системах, наповнених індивідуальними та гібридними наночастинами різної природи» (2017-2019 р.р., № держреєстрації 0117U004046 2.16.2. III-10 1230) та згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту хімії поверхні ім.

О.О.Чуйка НАН України в рамках держбюджетних тем Міністерства освіти та науки України: Наноструктуровані композитні системи з регульованими властивостями на основі високодисперсних оксидів, органічних і неорганічних сполук для технічного і медичного призначення. 2017-2021, ДРН: 0117U004533; Нанооксидні системи з регульованою морфологією і будовою поверхні як адсорбенти, наповнювачі та носії лікарських речовин. 2012-2016, ДРН: 0115U005336; Дизайн складних оксидних наноматеріалів і біонанокомпозитів на їх основі та дослідження явищ на границях розподілу у різних середовищах. 2010-2011, ДРН: 0110U003064;

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей впливу морфології та природи поверхні нанооксидів на структуру їх гідродисперсій, електрокінетичні властивості, та їх взаємодію з полярними та неполярними рідинами та полімерами, а також створення на основі нанооксидів та полімерів гібридних ефективних сорбентів та носіїв лікарських препаратів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі задачі:

- дослідження впливу методів синтезу та модифікування на морфологію та структуру індивідуальних та змішаних нанооксидів, отриманих пірогенним способом і методом осадження на наноносії, та визначення їх впливу на загальні властивості дисперсій;
- визначення електрокінетичних властивостей та розподілу частинок індивідуальних та змішаних нанооксидів за розміром в гідродисперсіях;
- визначення адсорбційних властивостей індивідуальних та змішаних нанооксидів по відношенню до водорозчинних полімерів, ПАР, електролітів, та їх впливу на агрегативну та седиментаційну стабільність, на структурно-механічні властивості гідродисперсій;
- дослідження особливостей взаємодії змішаних оксидних нанокомпозитів (ЗОНК) та модифікованого функціональними групами та полімерами нанокремнезему ($n\text{SiO}_2$) з полярними та неполярними рідинами в процесах змочування; оцінка гідрофобно-гідрофільних властивостей нанооксидів;
- визначення впливу вихідного та модифікованого $n\text{SiO}_2$ на структуру композитів $n\text{SiO}_2$ /ПДМС та релаксаційні властивості ПДМС в композитах;
- дослідження впливу нанооксидних наповнювачів на структуру та гідрофобні властивості наповнених ними полімерних плівок;
- дослідження впливу нанооксидів на структуру та функціональні властивості їх композитів з природними (полісахариди) та синтетичними (N-ізопропілакриламід) полімерами.

Об'єкт дослідження. Гідродисперсії змішаних нанооксидів, гібридні композити нанооксид/полімер.

Предмет дослідження. Явища та процеси на межі розподілу фаз нанооксид/дисперсійне середовище.

Методи дослідження. В роботі використовували такі експериментальні методи: скануюча електронна мікроскопія (СЕМ); низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту; мікрокалориметрія; диференційна скануюча калориметрія (ДСК); інфрачервона спектроскопія (ІЧ); рентгеноструктурний

аналіз (РСА); лазерна кореляційна спектроскопія (ЛКС); потенціометрія; адсорбційні методи; реологічні та структурно-механічні дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. Здобувачем особисто встановлено основні закономірності зв'язків між структурою поверхні ЗОНК та їх електрокінетичними властивостями, а саме більшу густину поверхневого заряду (σ_0) пірогенних змішаних оксидів (ПЗО) порівняно з індивідуальними внаслідок наявності на їх поверхні місткових груп з вищою Бренстедівською кислотністю. Вперше показано, що для ЗОНК, синтезованих методом осадження на поверхню нанокремнезему ($n\text{SiO}_2$) гостьового оксиду, електроповерхневі властивості визначаються адитивним внеском і залежать від розподілення фази другого оксиду на поверхні $n\text{SiO}_2$.

Здобувачем особисто вперше проведено системне дослідження взаємодії ЗОНК з полярними та неполярними рідинами при імерсійному змочуванні і вперше показано, що наявність ділянок зі структурою твердого розчину і місткових ОН-груп на поверхні підвищують гідрофільність поверхні наноксиду. Вперше виявлено антибатну лінійну кореляцію між ентальпією змочування полярними рідинами (водою, ізопропанолом, триетиламіном, ацетонітрилом) і ступенем заміщення поверхневих силанольних груп на триметилсилільні (ТМС), а також лінійну залежність теплот змочування (Q) неполярними гексаном та н-деканом від питомої поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$) незалежно від концентрації і полярності поверхневих функціональних груп. Таким чином набув подальшого розвитку запропонований П.О. Ребіндером науковий підхід до оцінки гідрофобно-гідрофільних властивостей високодисперсних матеріалів, який базується на співставленні ентальпії змочування водою і неполярною рідиною.

Вперше проведено комплексне дослідження впливу водорозчинних полімерів, ПАР, індиферентних та неіндиферентних електролітів на агрегативну та седиментаційну стабільність та структуроутворення в гідродисперсіях $n\text{SiO}_2$ серією методів (ЛКС, адсорбційних, турбідиметричних та структурно-механічних) та показано вплив молекулярної маси (M_w) і природи функціональних груп полімерів на адсорбцію, седиментаційну стабільність та реологічні властивості гідродисперсій $n\text{SiO}_2$. Виявлено вирішальну роль концентраційного фактора та природи функціональних груп полімерів на механізми структуроутворення з формуванням місткових полімерних зв'язків між частинками в дисперсії. Здобувачем особисто вперше показано, що вплив індиферентних електролітів на коагуляцію частинок SiO_2 в дальньому мінімумі відображається у збільшенні гідродинамічного розміру агрегатів $n\text{SiO}_2$ та підвищенню ефективної в'язкості гідродисперсій в ряду катіонів $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, який відповідає збільшенню радіусу та зменшенню гідратної оболонки, та в ряду аніонів $\Gamma < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$, що відповідає збільшенню гідратної оболонки.

Здобувачем вперше запропоновано та реалізовано підхід до керування властивостями макро- та мікрозмочування поверхні через варіювання рельєфу поверхні за допомогою наповнення плівкових покриттів неорганічними наночастинками (НЧ) SiO_2 . Здобувачем особисто доведено ефективність впливу

наповнення НЧ на рельєф силоксанових та полістирольних плівок з отриманням мікро- та наношорсткості структури поверхні та відповідного покращення гідрофобних властивостей.

Здобувачем вперше розроблено методики синтезу гібридних композитів на основі отриманих даних про адсорбційну взаємодію між нанooksидами, лапонітом, гідроксиапатитом з синтетичними і природними полімерами, та доведено ефективність запропонованого підходу до регулювання структури на нанорівні за допомогою неограничених наночастинок для покращення функціональних властивостей полімерів, а саме гідрофобних, адсорбційних, термочутливих тощо.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані для цілеспрямованого регулювання властивостей дисперсних систем при виготовленні композицій на основі ЗОНК, а саме стабілізації або флокуляції НЧ в дисперсіях, загушення колоїдних систем полімерами, надання функціональних властивостей шляхом адсорбційного модифікування, керування гідрофільними-гідрофобними властивостями порошків та плівок.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом проведено підбір та аналіз літературних даних, сплановано і проведено синтез осаджених ЗОНК та композитів складу полімер/неорганічні НЧ, експериментальні дослідження їх структури, фізико-хімічних та функціональних властивостей, та систематизовано одержані результати. У роботах, написаних у співавторстві, автору належать результати, викладені в дисертації. Здобувачем самостійно здійснено підбір, аналіз та систематизацію літературних джерел за тематикою дисертації, постановку завдань роботи, планування експериментальних досліджень, виконання синтезу та експериментальних робіт по визначенню електрокінетичних, структурно-механічних, адсорбційних та інших властивостей, інтерпретацію отриманих експериментальних результатів, представлення та оформлення результатів для публікацій. Обговорення та підсумковий аналіз результатів роботи, а також постановка задач та синтез композиційних гідрогелів, зшитих неорганічними НЧ, проводилися спільно з науковим консультантом д.х.н. Самченко Ю.М. (ІБКХ ім.Ф.Д.Овчаренка НАНУ). Обговорення результатів дослідження структурних характеристик ЗОНК і математична обробка результатів, зокрема розрахунки інкрементального розподілу пор за розміром (ІРПР), проводилися спільно з проф. д.х.н. Гуньком В.М. з застосуванням розроблених ним методів. Синтез ЗОНК та ІЧ-спектроскопічні дослідження проводилися спільно з к.х.н. Пахловим Є.М. та к.х.н. Богатирьовим В.М. Рентгеноструктурні дослідження ЗОНК проводилися спільно з к.х.н. Оранською О.І. та к.х.н. Борисенко М.В. (всі ІХП ім.О.О.Чуйка НАНУ). Експериментальні дослідження розподілу частинок за розміром (РЧР) та ζ -потенціалу, адсорбції іонів металів проводилися спільно з д.х.н. Е.Скварек, проф. В.Янушем. ДСК дослідження та низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту проводилися спільно з Д.Стерніком та А. Дерило-Марчевською (всі Люблінський університет імені Марії Кюрі-Склодовської). Дослідження адсорбції водорозчинних полімерів проводилися разом з Малишевою М.Л. (КНУ імені Т.Г.Шевченка). Синтез гібридних гідрофобних

плівок, наповнених НЧ та дослідження агрегативної та седиментаційної стабільності дисперсій проводилося спільно з д.габ. К.Терпиловським та к.х.н. Яковенко Л.О. Синтез та дослідження властивостей високодисперсних гідрофобних композитів складу наноксид/ПДМС проводились спільно з к.х.н. Сулим І.Я. та д.х.н. П.Клоносом (Національний технічний університет Афіні).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи оприлюднені на міжнародних і вітчизняних конференціях та симпозиумах: Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface", Kyiv, May 15-17, 2019; May 23-24, 2018; May 13-15, 2015; 13th, 15th, 16th, 17th, 20th International Conference-School Advanced Materials And Technologies. Palanga, Lithuania, August 27-31, 2011, August 27-31, 2013 August 27-31, 2014; August 27-31, 2015; August 27-31, 2019; International research and practice conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2018), Kyiv, August 27-30, 2018, Ukraine; XVI Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental studies of Interfacial and their technological application Phenomena, August 28-31, 2018 Lublin, Poland; Tenth International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption, Catalysis and related Phenomena ISSHAC-10, 27-31 August 2018. Lublin, Poland; Ukrianian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies» December, 2017, Kyiv and December 2-4, 2015, Kyiv; International research and practical conference «Nanotechnologies and nanomaterials NANO-2017», Chernivtsi, Ukraine, August 23-26, 2017 and Lviv, Ukraine, August 24-27, 2016 and Lviv, Ukraine, August 26 - 29, 2015; IX international conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), Kyiv, Ukraine, June 4-9, 2017; Ukrainian conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484), Kyiv, Ukraine, May 24-25, 2017 and May 17-18, 2016; The 6-th Int. Conf. of Carpathian Euroregion Cereco 2017, Berehove, Ukraine, March 30, 2017; 2d NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible/Bio-active Materials. Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016; XV Ukrainian-Polish Symposia on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, Lviv, Ukraine, September 12-15, 2016; CCTA 12th Conference On Calorimetry and thermal analysis of the polish society of calorimetry and thermal analysis (PTKAT) And 5th Joint Czech - Hungarian - Polish – Slovakian Thermoanalytical Conference, Zakopane, Poland, September 6-10, 2015; ISPC 2015, 22nd International Symposium, on Plasma Chemistry. University of Antwerp, Belgium, July 5-10, 2015; 9th International Symposium “Surface heterogeneity effects in adsorption and catalysis on solids”, ISSHAC-9 Proceedings. Wroclaw, Poland. July 17-23, 2015; 14th Polish - Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications" simultaneously with "1st NANOBIOMAT conference "Nanostructured biocompatible/bioactive materials". Zakopane, Poland. 2014; Symposium on Contact Angle, Wettability and Adhesion. Bethlehem, PA USA, 16-18 June 2014; The 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT). Kyiv, Ukraine. May 20-21, 2014; XII Polish-Ukrainian

Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications. Kielce-Ameliowka, Poland–August 24-28, 2010; International Symp. “Modern Problems of Surface Chemistry and Physics”. Kyiv. May 18–21, 2010; All-Ukrainian conference with international participation devoted to 90th anniversary National Academy of Sciences of Ukraine “Chemistry, Physics and Technology of Nanomaterials”. Kyiv, Ukraine. May, 28-30 2008.

Публікації. За результатами дисертаційних досліджень опубліковано 63 наукові публікації: 48 статей у міжнародних і вітчизняних наукових журналах та 15 тез доповідей на конференціях.

Структура і об’єм роботи. Робота складається із вступу, 6 розділів, висновків і переліку посилань. Матеріали дисертації викладені на 298 сторінках машинописного тексту, включаючи 35 таблиць, 132 рисунки та список літературних джерел із 919 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, висвітлено її актуальність, сформульовано мету та основні задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, наведено дані щодо апробації результатів дисертаційної роботи та особистий внесок здобувача.

В **першому розділі** наведено основні методи застосовані для синтезу та дослідження структурних, фізико-хімічних та функціональних характеристик ЗОНК та гібридних полімер-оксидних композитів на їх основі. Розглянуто структуру активних центрів на поверхні змішаних та індивідуальних наноксидів Si, Ti, Al, Ni, Co, Zn, Zr, Cu, Mn, Ce та морфологічні особливості цих оксидів в залежності від методу синтезу. Обґрунтовано вибір задач дослідження та методів, використаних для їхнього вирішення. Описано синтез осаджених ЗОНК складу M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Zn, Mn, Co, Ti, Zr, Ce$), отриманих двоетапним методом осадження гостьової фази на поверхні $nSiO_2$: сольватостимульованим нанесенням нітратів або ацетилацетонатів відповідних металів на поверхню $nSiO_2$ (пірогенний кремнезем марки А300, Калуський експериментальний завод ІХП НАНУ) з подальшим термолізом до отримання оксидів. Склад ЗОНК та їх структурні характеристики визначалися за допомогою РСА, ІЧ, СЕМ, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (НАА). Показано, що після модифікування $nSiO_2$ гостьовими оксидами поверхня ЗОНК може являти структуру твердого розчину з ізоморфним заміщенням атомів Si на M або мозаїчну структуру ділянок поверхні вихідного SiO_2 та аморфного або кристалічного другого оксиду, співвідношення між якими залежить від поверхневої концентрації гостьового оксиду (C_x), при цьому вміст Si–ОН груп в ЗОНК зменшується порівняно з вихідним SiO_2 . Розподіл другої фази по поверхні $nSiO_2$ оцінено за ІЧ, РСА та ТЕМ даними.

У **другому розділі** розглянуто процеси формування поверхневого заряду та ПЕШ на межі розділу фаз в залежності від природи поверхні індивідуальних та змішаних наноксидів металів та кремнію, визначено рН-залежності ζ -потенціалу, розподіл частинок за розміром (РЧР) в низькоконцентрованих

гідродисперсіях. Проведено порівняльний аналіз результатів досліджень методом лазерної кореляційної спектроскопії (ЛКС) та електрофорезу для гідродисперсій бінарних M_xO_y/SiO_2 (де $M = Ni, Zn, Mn, Co$) та потрійних $M1_xO_y/M2_xO_y/SiO_2$ (де $M2=Zr$ або $Ni, M2 = Ce, Ti$ або Co) ЗОНК з різним вмістом M_xO_y , синтезованих методом осадження гостьової оксидної фази на $nSiO_2$, досліджено їх електроповерхневі властивості в водному середовищі. В бінарних і потрійних оксидах на основі $nSiO_2$ концентрація і типи поверхневих ОН-груп: окремі, віцинальні, подвійні, термінальні, місткові, такі як $Si-OH$, $M-OH$, $M-O(H)-Si$, $M1-O(H)-M2$ (де M – атоми металу), $Si-O-Si$ визначають особливості їх взаємодії з навколишнім середовищем. Модифікування поверхні $nSiO_2$ фазою M_xO_y впливає на $\sigma_0(pH)$ та $pH_{ТНЗ}$ (рис.1а,в) та призводить до значних змін $\zeta(pH)$ -кривої та ізоелектричної точки ($pH_{ІЕТ}$) (рис. 1б,г).

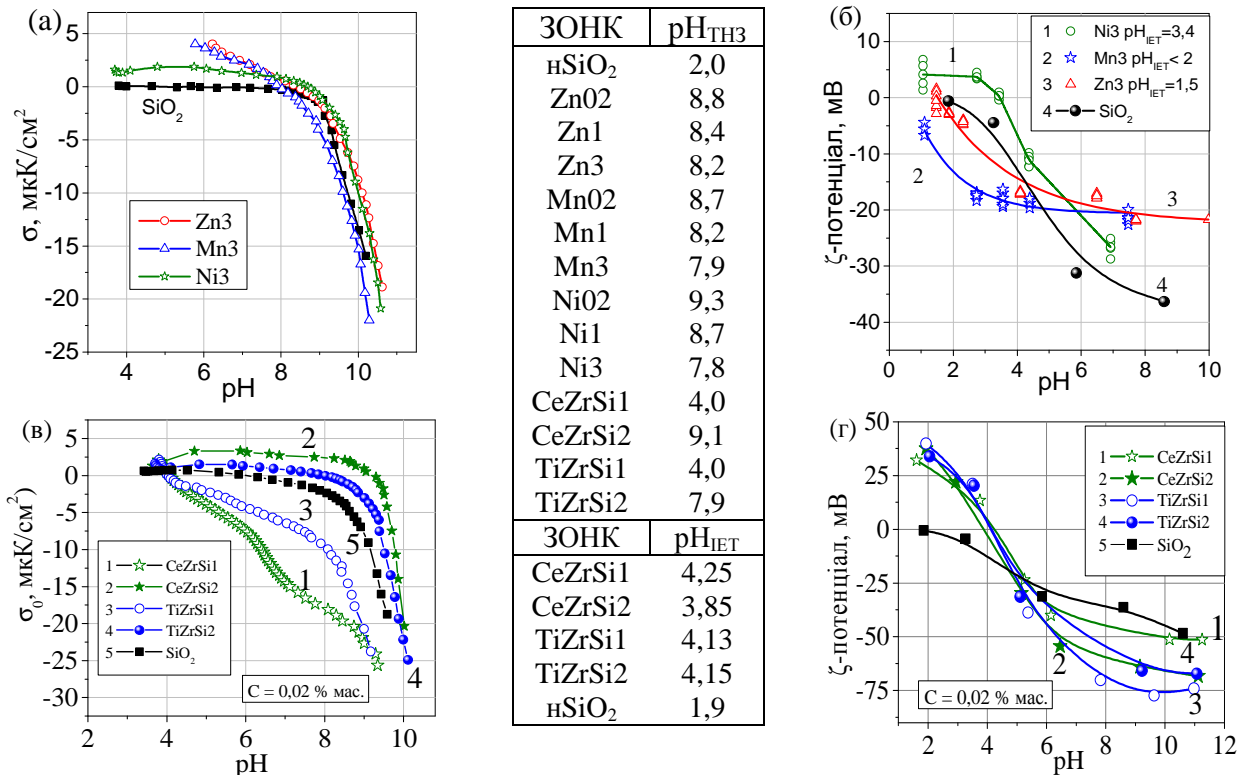


Рис. 1. Залежність σ_0 (а) та ζ -потенціалу (б) частинок бінарних та потрійних осаджених ЗОНК від pH

Положення $pH_{ІЕТ}$ та $pH_{ТНЗ}$ в залежності від природи M_xO_y $pH_{ІЕТ}$ зміщується до більших значень у ряду $Mn < Zn < Ni$ і в залежності від концентрації гостьового оксиду ($C_x=0,2; 1$ і 3 ммоль на 1 г SiO_2) $pH_{ТНЗ}$ зміщується до менших значень при збільшенні C_x . Така тенденція пояснюється особливостями формування структури: при більшій C_x утворюється окрема фаза і розмір кристалітів M_xO_y зростає, в той час як при менших C_x фаза M_xO_y розподілена по поверхні $nSiO_2$ і її внесок у формування σ_0 більший. Для кривих $\sigma_0(pH)$ практично не спостерігається відмінностей при різній $C_{Zn_xO_y}$ в Zn_xO_y/SiO_2 , і вони є незначними для Mn_xO_y/SiO_2 . Це пов'язано з тим, що навіть при невеликій C_x ($0,2$ ммоль/г) гостьовий оксид займає значну частину поверхні ЗОНК. Значення $pH_{ТНЗ}$ подібні з наведеними в літературі для окремих

оксидів MnO_2 ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=7,5-8,7$) та ZnO ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}=8,0$). Характер $\sigma_0(\text{pH})$ -кривих ЗОНК також визначається фазою M_xO_y : залежності $\sigma_0(\text{pH})$ для композитів, що містять Ni , Mn та Zn подібні до SiO_2 , але значення σ_0 та ζ -потенціалу в кислій області є позитивними (рис. 1а,б), що вказує на різницю кислотних властивостей $\text{M}-\text{OH}$ та $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$ порівняно з $\text{Si}-\text{OH}$, та реалізацію механізму приєднання протона. Незважаючи на позитивні значення σ_0 в кислому діапазоні pH , значення ζ -потенціалу для $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ та $\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ є негативними у всьому в досліджуваному діапазоні pH , для ЗОНК з Zn $\text{pH}_{\text{ІЕР}} = 1,5$. Збільшення $|\zeta|$ зі збільшенням pH вище ІЕТ спостерігається як для вихідного nSiO_2 , так і для ЗОНК, проте для композитів зміна ζ -потенціалу менша, ніж для nSiO_2 , і його значення відповідають низькозарядженим поверхням для ЗОНК з Ni , Mn та Zn . Менша величина $|\zeta|$ для цих ЗОНК порівняно з nSiO_2 може бути пов'язана зі змінами σ_0 і рухливості частинок за рахунок збільшення їх розміру та зміни форми. Збільшення розміру частинок ЗОНК при нанесенні гостьового оксиду на nSiO_2 підтверджено методами СЕМ, ЛКС та зменшенням $S_{\text{БЕТ}}$, визначеної за ізотермами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.

Для всіх досліджених потрійних оксидів $\text{M}_x\text{O}_y/\text{ZrO}/\text{SiO}_2$ (де $\text{M} = \text{Ce}, \text{Ti}$) $\text{pH}_{\text{ІЕР}} \sim 4$, що відповідає середньому значенню між SiO_2 та іншими оксидами, що утворюють ЗОНК: для ZrO_2 $\text{pH}_{\text{ІЕР}}$ варіюється від 4 до 11 залежно від способу синтезу; для TiO_2 $\text{pH}_{\text{ІЕР}}$ може бути від 3,9 до 8,2 в залежності від вмісту анатазу і рутилу, причому фаза анатазу має більш кислі властивості; для CeO_2 $\text{pH}_{\text{ІЕР}}$ коливається від 6,7 до 8,6. $\zeta(\text{pH})$ залежність потрійних ЗОНК характеризується більш різким нахилом кривих порівняно з вихідним SiO_2 та більшими $|\zeta|$ до -75 мВ (рис. 1в), що вказує на достатню агрегативну стабільність їх гідродисперсій внаслідок електростатичного фактору. Значення $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ і $\text{pH}_{\text{ІЕР}}$ є близькими для зразків з низьким вмістом CeO_2 і TiO_2 , але для зразків з високим вмістом CeO_2 та TiO_2 вони різняться (рис. 2). Для серії ЗОНК, що містять наноксиди NiO та Co_3O_4 , нанесені методом осадження на nSiO_2 зсув $\text{pH}_{\text{ІЕР}}$ і характер $\zeta(\text{pH})$ -кривої (рис. 2) визначаються фазою M_xO_y , і $\text{pH}_{\text{ІЕР}}$ зміщується до більших значень в ряду NiO ($\text{pH}_{\text{ІЕР}} = 2,6$) $<$ $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ($\text{pH}_{\text{ІЕР}} = 3,1$) $=$ Co_3O_4 ($\text{pH}_{\text{ІЕР}} = 3,1$).

Визначена методом ЛКС величина гідродинамічного діаметра (D_{ef}) в водному середовищі відповідає середньому розміру агрегатів первинних частинок. Ступінь агрегації/агломерації залежить від початкових характеристик НЧ та міжчастинкової взаємодії. Вихідний nSiO_2 характеризується моноmodalним розподілом частинок за розміром (РЧР) з максимумом при 70 нм (рис. 3а). У процесі синтезу ЗОНК утворюються вторинні агрегати оксидних частинок, які у водному середовищі для серії ЗОНК $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ мають розміри 100-180 нм та 1,1-1,3 мкм (рис. 3а), що значно перевищує D_{ef} вихідного

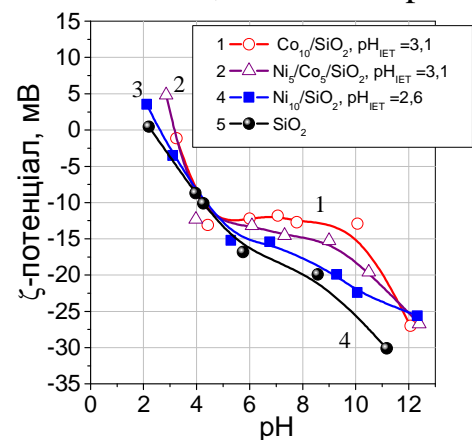


Рис. 2. Залежність ζ -потенціалу частинок ЗОНК від pH

$n\text{SiO}_2$, в той час як за допомогою PCA було встановлено, що Ni і Co у синтезованих композитах утворювали фази NiO та Co_3O_4 з розміром кристаліту 14-15 нм. Для серії ЗОНК $\text{M}_x\text{O}_y/\text{ZrO}/\text{SiO}_2$ (де $\text{M} = \text{Ce}, \text{Ti}$) з C_{CeO_2} та C_{TiO_2} 3 та 10 % мас. РЧР є бімодальним з двома характерними піками (рис. 3б). Для CeZrSi характерні частинки $\sim 40\text{-}55$ нм та агрегати частинок з $D_{\text{ef}} > 1000$ нм, тоді як D_{ef} для TiZrSi менший: РЧР_N TiZrSi1 має максимум близько 15 нм, а для TiZrSi2 ~ 30 нм. Спостерігається тенденція до збільшення D_{ef} із збільшенням вмісту CeO_2 та TiO_2 у ЗОНК.

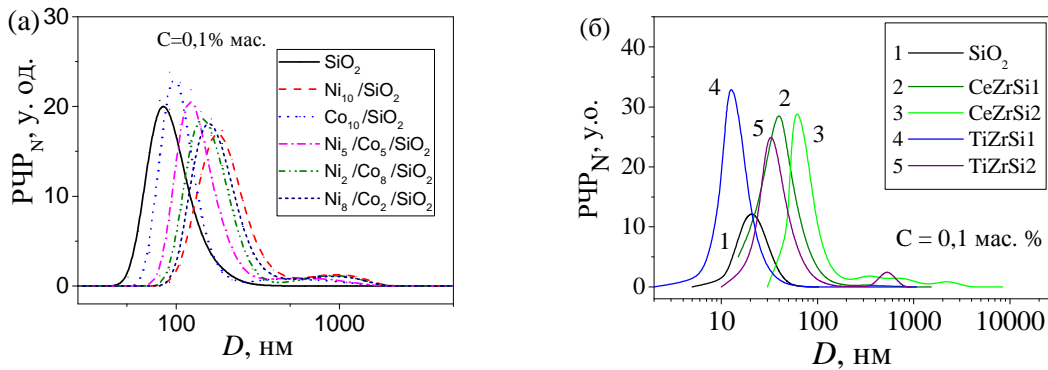


Рис. 3. РЧР відповідно відносної кількості для ЗОНК серій $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (а) та $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (б) після ультразвукової обробки (3 хв.) гідродисперсій з концентрацією 0,1 % мас.

Визначення залежностей $\sigma_0(\text{pH})$ та $\zeta(\text{pH})$ було проведено для серії пірогенних індивідуальних оксидів SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 та пірогенних змішаних оксидів (ПЗО) складу X/SiO_2 (де $\text{X} = \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) з різним співвідношенням фаз. На поверхні ПЗО присутні термінальні гідроксили, характерні для окремих оксидів $\text{M}-\text{OH}$, а також місткові $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$, які можуть бути більш кислими, ніж термінальні. Формування поверхневого заряду (σ_0) ЗОНК в воді визначається процесами дисоціації поверхневих OH -груп або приєднання до них протону. Для всіх досліджених ПЗО спостерігається спільна тенденція до залежності $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ від поверхневої C_X , формування негативного заряду поверхні при pH вище точки нульового заряду (ТНЗ), величина якого, як і величина $|\zeta|$ збільшується зі збільшенням pH . Характер кривих $\sigma_0(\text{pH})$ залежить від C_X (де $\text{X}=\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$): при невеликих C_X форма залежності $\sigma_0(\text{pH})$ близька до $n\text{SiO}_2$, проте зі збільшенням C_X в поверхневому шарі форма кривих $\sigma_0(\text{pH})$ наближається до індивідуальних Al_2O_3 і TiO_2 відповідно, причому величина σ_0 дещо збільшується. При великій C_X в $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (75 % мас. для SA75) чи $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (65 та 94 % мас. для ST65, ST94) нахил кривих $\sigma_0(\text{pH})$ бінарних оксидів більший у порівнянні з індивідуальними Al_2O_3 і TiO_2 , тобто спостерігається ефект синергії: σ_0 бінарних оксидів з великою C_X більший за σ_0 індивідуальних SiO_2 , Al_2O_3 і TiO_2 . Таким чином, утворення заряду на поверхні ЗОНК обумовлюється природою і концентрацією поверхневих активних центрів, які визначаються як поверхневою C_X , так і будовою його ділянок (твердий розчин або ділянки індивідуальних оксидів). Таким чином показано, що поверхня ПЗО має більш кислі властивості ніж поверхня індивідуальних

оксидів, що відбивається в особливостях формування σ_0 в водному середовищі при дисоціації поверхневих ОН-груп за рахунок присутності змішаних місткових М–О(Н)–Si і негативних значеннях ζ -потенціалу у всьому діапазоні рН майже для всіх досліджуваних ЗОНК. Факторами, що впливають на формування ПЕШ та електрокінетичні властивості є значна нерівномірність поверхні ЗОНК через особливості розподілу гостьової фази в матриці або на поверхні в залежності від C_X і методу синтезу та полідисперсність, що особливо стосується ЗОНК, отриманих осадженням другої фази на SiO_2 , а також пов'язана з структурною ієрархією частинок наноксиду, яка може зберігатися або змінюватися у водному середовищі в залежності від різної попередньої обробки вихідного SiO_2 чи ЗОНК X/SiO_2 або їх дисперсії. Характер кривих $\sigma_0(\text{pH})$ більше залежить від поверхневої C_X , в той час як характер $\zeta(\text{pH})$ залежить від комплексу факторів, до яких відносяться як поверхнева C_X , так і розмір частинок і їх морфологія, які обумовлюють електрофоретичну рухомість. Тому для різних поліоксидних НК на основі SiO_2 спостерігаються суттєві розбіжності у значеннях $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ і $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ і залежностях $\sigma_0(\text{pH})$ та $\zeta(\text{pH})$.

У **третьому розділі** викладено результати досліджень впливу полімерів та електролітів на процеси структуроутворення в гідродисперсіях $n\text{SiO}_2$, а саме їх агрегативну та седиментаційну стабільність та реологічні властивості. Було проаналізовано взаємозв'язки між адсорбцією полівінілового спирту (ПВС), поліетиленоксиду (ПЕО) та полівінілпіролідону (ПВП) різних молекулярних мас (M_w) на $n\text{SiO}_2$ та седиментаційною і агрегативною стійкістю та реологічними властивостями гідродисперсій. Ізотерми адсорбції для полімерів відповідають ізотермам типу Ленгмюра (рис. 4а-в). Максимальна адсорбція (A_{max}) полімерів збільшується зі збільшенням їх M_w (рис. 4, табл. 1). Це вказує на те, що адсорбція ПЕО, ПВС і ПВП протікає з формуванням петель та вільних хвостів. Відносний внесок петель зменшується зі збільшенням M_w . ПВС утворює найдовші хвости, а ПВП сорбується найбільш пласко завдяки особливостям функціональних груп: С–ОН у ПВС утворює міцні водневі зв'язки типів полімер–полімер, полімер–поверхня $n\text{SiO}_2$, полімер–молекули води, в той час, як С=О у ПВП водневих зв'язків полімер–полімер не утворює.

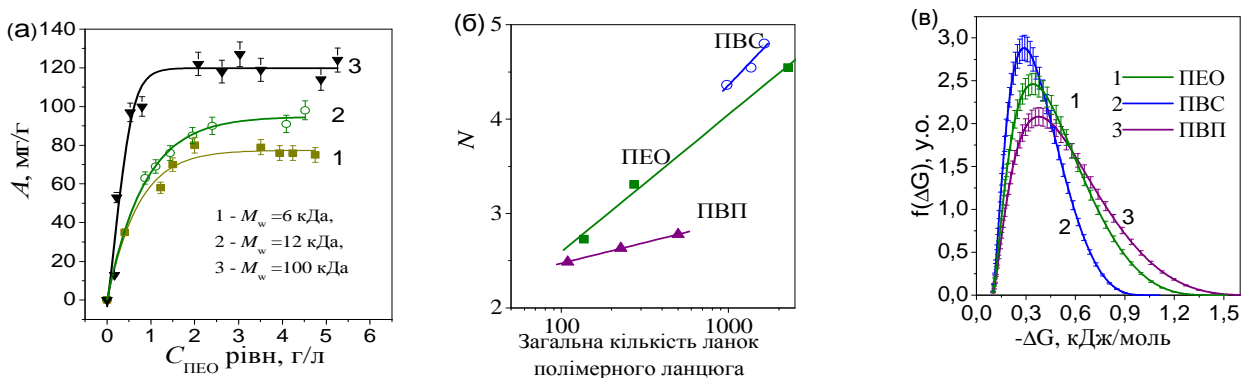


Рис. 4. Ізотерми адсорбції на $n\text{SiO}_2$ (а) ПЕО різних M_w ; (б) залежність кількості ланок полімера в адсорбованому моношарі (N) на одну Si–ОН групу, від загальної кількості ланок у полімерному ланцюзі та (в) функція розподілу поверхневої енергії (ΔG) при адсорбції полімерів

Таблиця 1

Максимальна адсорбція полімерів на поверхні SiO_2 A_{\max} і коефіцієнти K і α для залежності від M_w : $A_{\max} = K \cdot M_w^\alpha$ (1)

	ПВС			ПВП			ПЕО		
M_w , кДа	3	60	72	12	25	55	6	12	100
A_{\max} , мг/г	120	125	132	171	181	191	80	91	124
A_{\max} , мг/м ²	0,5	0,52	0,55	0,71	0,75	0,80	0,3	0,38	0,52
K	17,8			85,4			17,4		
α	0,18			0,07			0,17		

При $\alpha = 0$ полімер адсорбується вздовж поверхні, $\alpha = 1$ вказує на адсорбцію хвостами, петлі утворюються при $0 < \alpha < 1$.

Структура адсорбційного шару визначає взаємодію між НЧ у

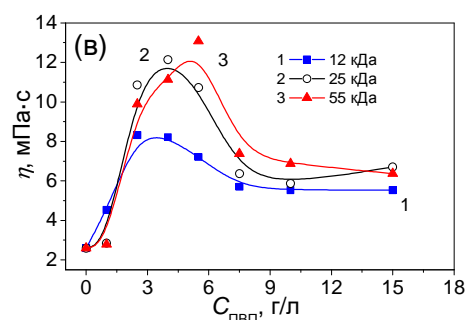
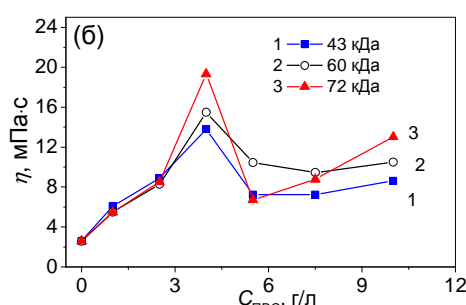
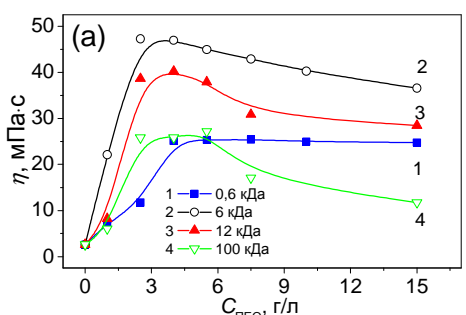


Рис. 5. Залежність η дисперсій SiO_2 (5 % мас.) від $C_{\text{п}}$: (а) ПЕО, (б) ПВС, (в) ПВП з різними M_w при $\gamma = 1312 \text{ c}^{-1}$

гідродисперсіях і такі параметри, як їх стабільність та реологічні властивості. Залежність ефективної в'язкості η гідродисперсій nSiO_2 від концентрації полімеру ($C_{\text{п}}$) в присутності ПЕО, ПВА та ПВП має екстремальний характер (рис. 5). Найвищі значення η спостерігаються при $C_{\text{п}}$ 50–70 % від вмісту, що відповідає моношару. Це пов'язано з утворенням полімерних містків між НЧ SiO_2 . Зі збільшенням $C_{\text{п}}$ адсорбційні шари навколо НЧ ущільнюються, що перешкоджає утворенню між ними полімерних містків, відповідно η зменшується. Тиксотропна або реопексна реологічна поведінка дисперсій nSiO_2 в присутності ПВП або ПЕО залежить від $C_{\text{п}}$. Якщо для дисперсії вихідного nSiO_2 характерна тиксотропія, то при додаванні низьких $C_{\text{ПВП}}$ система демонструє реопексні властивості, які можна пояснити утворенням додаткових місткових зв'язків між НЧ SiO_2 . При подальшому збільшенні $C_{\text{ПВП}}$ в дисперсії, вона знову набуває тиксотропних властивостей, оскільки вся поверхня nSiO_2 вкрита полімером і не лишається місця для формування нових місткових зв'язків.

За результатами турбідиметричних досліджень гідродисперсій nSiO_2 (рис. 6) D_{ef} змінюється з часом, тобто відбувається агрегація НЧ (табл. 2). Коефіцієнт стабільності TSI, розрахований з турбідиметричних даних за зміною розсіювання світла і який виступає мірою швидкості збільшення розміру агрегатів, свідчить, що седиментаційна стійкість

дисперсій з C_{SiO_2} 1 % мас. дещо нижча, ніж при 5 % мас., що може бути проявом впливу стеричних обмежень, обумовлених значним об'ємом гідратних оболонок навколо частинок nSiO_2 . Додавання неіоногенних полімерів до гідродисперсій nSiO_2 може приводити як до підвищення агрегативної стійкості так і, навпаки, до флокуляції в залежності від C_{SiO_2} та $C_{\text{п}}$, природи та M_w полімеру.

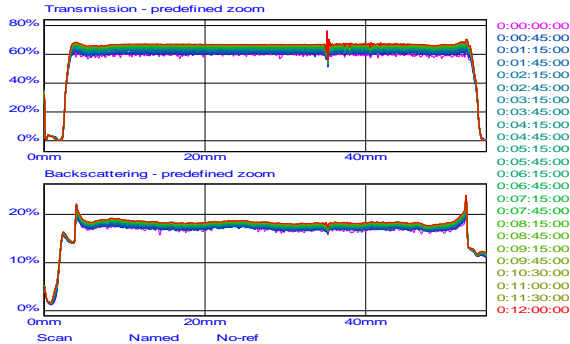


Рис.6. Пропускання та розсіювання світла для 5 % мас. дисперсії nSiO_2

Результати турбідиметричних досліджень седиментаційної стійкості для дисперсій nSiO_2 з полімерами демонструють зменшення TSI з ростом M_w (рис. 7а), збільшення TSI з ростом C_{SiO_2} (рис. 7б) та нелінійну залежність TSI від $C_{\text{п}}$. TSI дисперсій nSiO_2 зменшуються при кількості адсорбованого полімеру менше моношару. При цьому спостерігається збільшення η дисперсій внаслідок утворення полімерних містків між НЧ SiO_2 , що збільшує ступінь агрегування. Якщо $C_{\text{п}}$ перевищує моношар, то завдяки стеричному фактору спостерігається стабілізуючий ефект, що перешкоджає агрегуванню дисперсних НЧ, а η дисперсії незначно зменшується порівняно з системами з низькою $C_{\text{п}}$. Стабільність дисперсій зростає зі збільшенням C_{SiO_2} в присутності всіх досліджуваних полімерів. Для гідродисперсій nSiO_2 з ПВС характерне збільшення стійкості зі збільшенням M_w . Дослідження показали, що для стабілізації дисперсії $C_{\text{п}}$ повинна бути рівною або більшою, ніж потрібно для суцільного заповнення поверхневого моношару при адсорбції. Якщо полімери мають лише один тип активних функціональних груп, наприклад, групи $\text{C}=\text{O}$ у ПВП (N атоми у бічних кільцях ПВП є досить пасивними при адсорбції) та $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ у ПЕО, то взаємодії полімер–полімер значно слабкіші за взаємодії полімер–поверхня SiO_2 та полімер–вода, спричинені утворенням міцних водневих зв'язків $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ або $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_2)_2<$. Інакше поводить себе система з ПВС, оскільки він містить $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, і тому може утворювати міцні водневі зв'язки як полімер–полімер, так полімер– SiO_2 або полімер–вода. Тому для ПВС спостерігається містковий механізм стабілізації дисперсій, коли полімери та дисперсні НЧ утворюють поперечно зв'язану суцільну структуру, седиментаційно стійку через втрату рухливості. Адсорбція ПЕО на поверхні nSiO_2 найбільше підвищує седиментаційну стійкість концентрованих дисперсій. Таким чином, порівняння реологічних даних з турбідиметричними даними по стійкості полімервмісних дисперсій показує, що в них реалізуються такі механізми стабілізації та флокуляції: (і) формування щільних адсорбційних

Таблиця 2.

Залежність TSI від часу після приготування гідродисперсій nSiO_2 обробкою УЗ (3 хв)

Час, год	0,17	1	5	10	12	22
TSI для 1 % SiO_2	0,2	1,5	4,5	6,4	7,0	8,0
TSI для 5 % SiO_2	0,5	2,3	4,3	5,3	5,7	6,5

полімерних шарів навколо НЧ SiO_2 , що перешкоджає утворенню полімерних містків між сусідніми НЧ; (ii) утворення за рахунок сильних взаємодій полімер–полімер, полімер–поверхня SiO_2 і полімер–молекули води (як у випадку з ПВС) поперечно зв'язаних суцільних структур в дисперсії (гелеутворення), що може сприяти седиментаційній стійкості, утримуючи дисперсні НЧ від осідання, або навпаки седиментаційному розшаруванню внаслідок флокуляції.

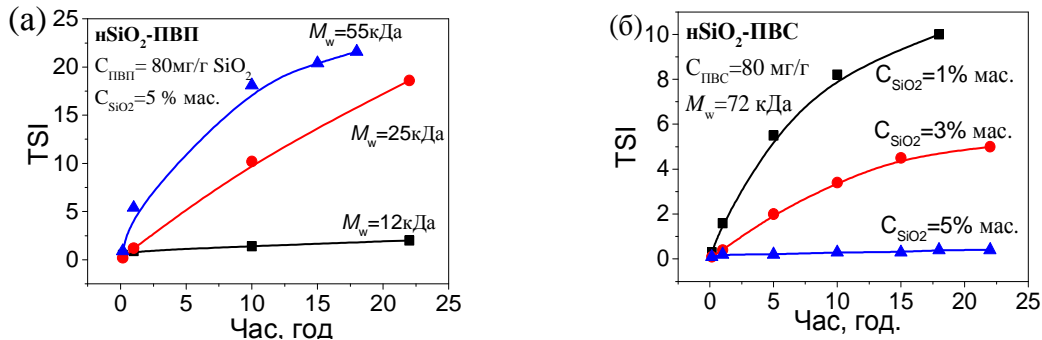


Рис. 7. TSI-індекси гідродисперсій SiO_2 в присутності ПВП (а) та ПВС (б)

Крім водорозчинних полімерів, для стабілізації гідродисперсій наноксидів використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР). В роботі досліджено адсорбцію димерного ПАР етонію на поверхні nSiO_2 та його вплив на колоїдні властивості гідродисперсій. Адсорбційна ізотерма (рис. 8) відповідає двоетапній моделі з вираженим плато при концентрації етонію (C_{et}) менше критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) та збільшенням адсорбції при ККМ за рахунок утворення геміміцел в поверхневому шарі. За наявності етонію у гідродисперсіях nSiO_2 збільшується D_{ef} , а максимум в РЧР спостерігається при $D_{\text{ef}} = 786 \text{ нм}$. Структура ПЕШ змінюється внаслідок адсорбції етонію, що призводить до зміщення рН-залежності ζ -потенціалу до позитивних значень (рис. 9) за рахунок компенсації негативного заряду поверхні SiO_2 через взаємодію з позитивно зарядженими головними групами молекул етонію та зміщенням площини зсуву в розчин. Седиментаційна стійкість дисперсій з $5\% \text{ мас. nSiO}_2$ покращується в присутності етонію ($\text{TSI} = 0,5$; 24 год), тоді як на стійкість $1\% \text{ мас.}$ дисперсій етоній майже не впливає ($\text{TSI} = 3,4$; 24 год).

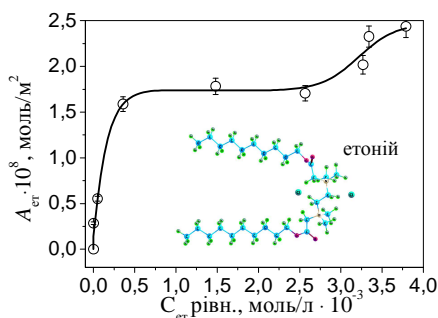


Рис. 8. Ізотерма адсорбції етонію на SiO_2

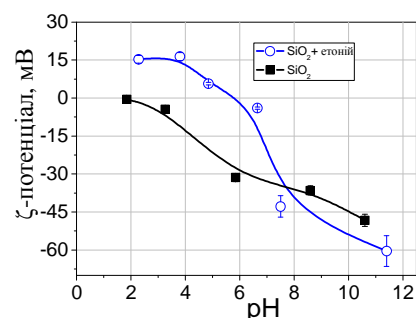


Рис. 9. $\zeta(\text{pH})$ для гідродисперсій nSiO_2 при $C_{\text{et}} = 0,3\% \text{ мас.}$ і за відсутності етонію

Амфіфільні властивості етонію та здатність до багат шарової адсорбції не лише змінюють η дисперсій $n\text{SiO}_2$, але й впливають на їх реологічну поведінку. Ефективна η дисперсій має екстремальний характер залежності від C_{et} з максимумом при 0,3 мас. % етонію та монотонно збільшується при зростанні C_{SiO_2} (рис. 10). Дисперсії 5 % мас. $n\text{SiO}_2$ з 0,1–0,3 % мас. етонію демонструють реопексію, яка не є характерною для дисперсій SiO_2 без етонію.

Досліджено також вплив неіндиферентних (HCl та NaOH) та індиферентних електролітів на структуроутворення в гідродисперсіях $n\text{SiO}_2$. Виявлено, що критична концентрація гелеутворення (ККГ) гідродисперсій $n\text{SiO}_2$ з $S_{\text{БЕТ}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$ за відсутності електролітів складає 7,5 % мас. Встановлено, що наявність як кислоти, так і лугу перешкоджає гелеутворенню в гідродисперсії $n\text{SiO}_2$. Значення рН суттєво впливає на η гідродисперсій $n\text{SiO}_2$: максимальні значення η спостерігаються для дисперсій $n\text{SiO}_2$ при рН=3,7, що узгоджується з втратою легкоплинності. Такі дисперсії мають виражені

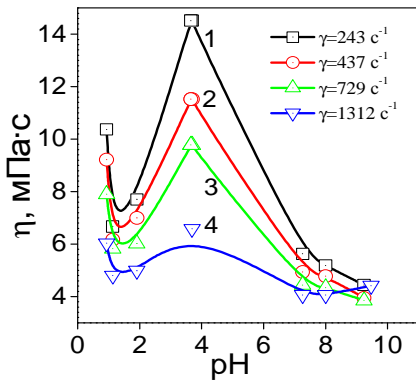


Рис. 11. Залежність η від рН для дисперсій $n\text{SiO}_2$ (7,5 % мас.), витриманих 14 діб при різних швидкостях зсуву (γ)

тиксотропні властивості. Додавання навіть незначних кількостей HCl чи NaOH призводить до зниження η (рис. 11). Але при більших C_{HCl} та C_{NaOH} стають більш помітними відмінності їх впливу. При зниженні рН < 2 (нижче рН_{ІЕТ} SiO_2) відмічається ріст η , хоча втрати легкоплинності не відбувається і системи мають слабкі тиксотропні властивості. Для дисперсій з високою C_{SiO_2} при рН > 9 характерна реопексна або дилатантна поведінка. Таким чином, в різних інтервалах рН спостерігається домінуюча роль електростатичного або структурного факторів агрегативної стійкості. В лужному середовищі визначальним є електростатичний фактор і стійкість дисперсних систем може бути описана в рамках класичної теорії ДЛФО. Вміст кислоти сильно впливає на реологічні властивості за рахунок структурного фактору (структури гідратних оболонок навколо НЧ). Агрегативна стійкість вихідних дисперсій $n\text{SiO}_2$ (рН=3,7) найнижча тому, що σ_0 при цих значеннях рН низька, а вплив структурного фактору менший, ніж при додаванні кислоти.

Досліджено вплив індиферентних електролітів (NaCl, KCl, LiCl, NaI, NaNO_3 , CaCl_2 та MgCl_2) на формування ПЕШ, агрегацію, гелеутворення та

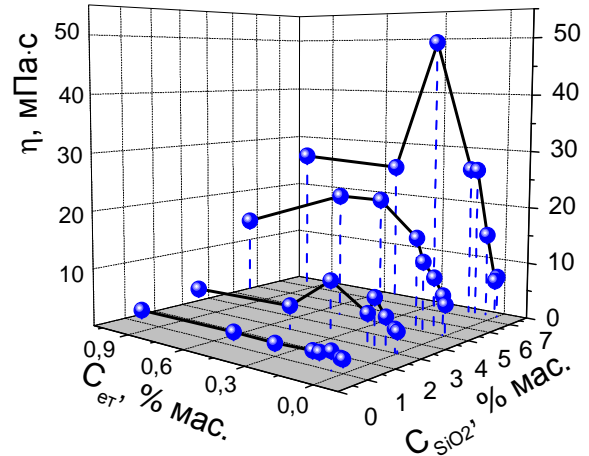


Рис. 10. Залежність η дисперсій $n\text{SiO}_2$ від C_{et} і C_{SiO_2} при швидкості зсуву $\gamma=1312 \text{ с}^{-1}$

тиксотропні властивості. Додавання навіть незначних кількостей HCl чи NaOH призводить до зниження η (рис. 11). Але при більших C_{HCl} та C_{NaOH} стають більш помітними відмінності їх впливу. При зниженні рН < 2 (нижче рН_{ІЕТ} SiO_2) відмічається ріст η , хоча втрати легкоплинності не відбувається і системи мають слабкі тиксотропні властивості. Для дисперсій з високою C_{SiO_2} при рН > 9 характерна реопексна або дилатантна поведінка. Таким чином, в різних інтервалах рН спостерігається домінуюча роль електростатичного або структурного факторів агрегативної стійкості. В лужному середовищі визначальним є електростатичний фактор і стійкість дисперсних систем може бути описана в рамках класичної теорії ДЛФО. Вміст

реологічні властивості гідродисперсій $n\text{SiO}_2$. Вивчені електроліти мають хаотропний або космоетропний вплив на структуру та властивості води: LiCl , NaCl та NaNO_3 підвищують η розчину, NaI та KCl знижують її. Всі досліджені електроліти посилюють взаємодію між НЧ SiO_2 через механізм коагуляції, що призводить до збільшення D_{ef} у дисперсіях SiO_2 (рис. 12а). Двозаряджені катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} мають найсильнішу коагуляційну дію, що підтверджує правило Шульце-Гарді. ККГ та час гелеутворення зменшуються за наявності електролітів, тоді як η дисперсій (рис. 12в) та D_{ef} (рис. 12б) збільшуються у ряду хлоридів: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$. Цей ряд відповідає збільшенню радіусу катіону та зменшенню гідратної оболонки.

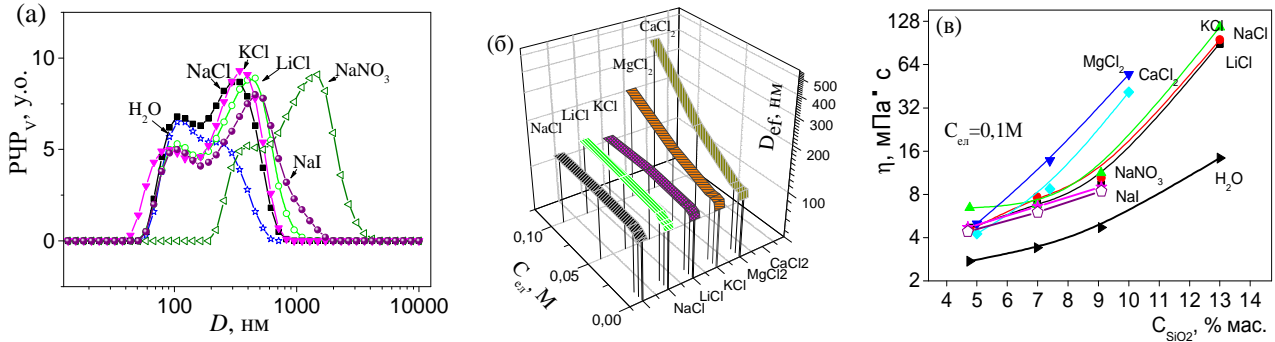


Рис. 12. Розподіл частинок за розміром RCP_V (а) та D_{ef} (б) в 3 % мас. дисперсії $n\text{SiO}_2$ та залежність ефективного η гідродисперсій $n\text{SiO}_2$ при $\gamma = 1312 \text{ c}^{-1}$ від C_{SiO_2} в присутності 0,1 М індиферентних електролітів

В четвертому розділі наведено результати досліджень процесів взаємодії поверхні вихідних та модифікованих наноксидів з полярними та неполярними рідинами при імерсійному змочуванні. Досліджено закономірності взаємозв'язків між складом поверхні індивідуальних та змішаних наноксидів, та модифікованого поверхневими функціональними групами $n\text{SiO}_2$ та їх взаємодією з полярними та неполярними рідинами. Особливу увагу приділено взаємодії з водою, визначенню гідратаційних властивостей та індексу гідрофільності (K_h). Методом мікрокалориметрії було визначено теплоти імерсійного змочування (Q) полярними та неполярними рідинами, які нормалізували на 1 г та 1 м² поверхні оксиду. Для оцінки гідрофільності оксидів вимірювали Q зануренням у гідрофільну рідину (воду, Q_B), і гідрофобну рідину (н-декан, Q_D), і було розраховано індекс гідрофільності K_h за формулою Ребіндера:

$$K_h = Q_B / Q_D \quad (2)$$

При імерсійному змочуванні наноксидів зниження вільної енергії Гіббса (поверхневої енергії, γ) внаслідок заміни межі розподілу фаз тверде тіло/газ на тверде тіло/рідина супроводжується зниженням ентальпії системи ($-\Delta H$) і виділенням тепла Q , яке визначається інтенсивністю взаємодії молекул рідини з поверхнею оксиду та площею взаємодії. Зміни складу поверхні ПЗО супроводжуються змінами концентрації та типів поверхневих ділянок, які можуть впливати на гідрофільність цих оксидів. Питомі Q для ПЗО $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (ST), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SA) та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (AST) (табл. 3, 4) різняться у широкому діапазоні через великі відмінності у значеннях $S_{\text{БЕТ}}$. При малому вмісті другого

оксиду C_X (Al_2O_3 в SA та TiO_2 в ST) Q (на m^2) збільшується. Однак монотонного збільшення Q (на m^2) не спостерігається, що може бути пов'язано з немонотонними змінами C_X на поверхні ЗОНК. Крім того, найбільш кислі ділянки з містковими ОН-групами, які активно взаємодіють з водою, утворюються на межі фаз SiO_2/Al_2O_3 та SiO_2/TiO_2 . Вклад міжфазної області залежить від поверхневої C_X , розмірів кристалітів і кількості ділянок з ізоморфною заміною Si на Ti або Al, або навпаки. Значення K_h є незалежними від значення $S_{БЕТ}$ і визначаються співвідношенням між полярними та неполярними ділянками поверхні ПЗО. K_h показало кореляції між поверхневим вмістом атомів Al або Ti у бінарних оксидах та їх гідрофільними властивостями. Гідрофільність індивідуального пірогенного TiO_2 значно вища, ніж SiO_2 та Al_2O_3 , і, відповідно, наявність поверхневих структур з TiO_2 у ПЗО сприяє гідрофілізації поверхні в порівнянні з SiO_2 . Для потрійних ПЗО спостерігається синергійний ефект: значення K_h потрійних оксидів вище, ніж для окремих SiO_2 , Al_2O_3 та TiO_2 . Отже, присутність TiO_2 , що має високу гідрофільність, на поверхні ПЗО та утворення місткових ОН-груп, що мають високу брестедівську кислотність при низькому вмісті поверхні Ti та Al, призводять до підвищення гідрофільності АСТ. Вплив місткових ОН-груп особливо помітний для АСТ з великою кількістю та різною природою місткових ОН груп, що призводить до підвищення гідрофільності поверхні порівняно з індивідуальними.

Таблиця 3.

Теплота змочування ПЗО Al_2O_3/SiO_2 та TiO_2/SiO_2 з різним співвідношенням

Зразок	$S_{БЕТ}$ (m^2/g)	C_{Al} (% ат.)	Q_v		Q_d		K_h
			(Дж/г)	(Дж/ m^2)	(Дж/г)	(Дж/ m^2)	
A-300	230	0	42,2	0,18	34,4	0,15	1,2
Al_2O_3	140	39	55,3	0,39	39,5	0,28	1,41
SA1	207	6,2	55,2	0,27	38,3	0,18	1,44
SA3	188	27,7	62,8	0,31	44,2	0,23	1,42
SA8	308	29,5	36,7	0,12	26,9	0,09	1,36
SA75	118	34,1	39,7	0,47	28,7	0,34	1,38
SA96	81	37,5	44,0	0,54	29,1	0,36	1,51
TiO_2	50	31,5	11,05	0,22	3,47	0,07	3,2
ST2	77	4,3	27,97	0,36	11,3	0,15	2,5
ST9	188	7,1	40,56	0,22	19,7	0,10	2,1
ST14	137	7,8	35,85	0,26	22,3	0,16	1,6
ST20	86	6,5	28,18	0,33	16,42	0,19	1,7
ST40	109	7,4	26,54	0,24	18,9	0,17	1,4
ST65	34	14,4	13,53	0,40	4,91	0,14	2,8
ST94	30	30,9	9,97	0,33	8,11	0,27	1,2

Таблиця 4.

Теплоти змочування потрійних ПЗО $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	C_{Si} % ат.	C_{Al} % ат.	C_{Ti} % ат.	$Q_{\text{в}}$		$Q_{\text{д}}$		K_{h}
					(Дж/г)	(Дж/м ²)	(Дж/г)	(Дж/м ²)	
ATS50	38	32,1	0,7	11,1	17,4	0,46	9,52	0,25	1,8
ATS71	74	10,2	2,7	24,9	43,7	0,59	11,93	0,16	3,7
ATS82	39	0,3	5,8	31,9	19,2	0,49	5,77	0,15	3,3
ATS87	42	3,8	5,4	30,8	30,3	0,72	6,08	0,14	5,0
ATS88	39	5,3	4,8	27,7	24,8	0,63	11,81	0,30	2,1

Досліджено гідрофільні властивості складу $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ (де $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$), синтез та структуру яких описано в *Розділі 1*. Гідрофільні властивості поверхні ЗОНК залежать від їх полярності та поверхневої C_x , які визначають наявність на поверхні активних центрів, таких як Ni-OH , Mn-OH , Zn-OH , Co-OH , Si-OH , Ni-O(H)-Si , Mn-O(H)-Si , Zn-O(H)-Si , Ni-O(H)-Co , Ni-O(H)-Si , Co-O(H)-Si , Si-O-Si . Усі синтезовані ЗОНК виявили гідрофільні властивості: K_{h} варіюється від 1,8 до 4,8 (табл. 5 та 6), тобто $Q_{\text{в}}$ значно вища за $Q_{\text{д}}$.

Таблиця 5.

Теплоти змочування водою і н-деканом зразків $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, $\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ з різним вмістом фази гостьового оксиду

Зразки	Вміст металу ммоль/г SiO_2	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$Q_{\text{в}}$		$Q_{\text{д}}$		K_{h}
			Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	
SiO_2	0	367	57,0	0,16	28,0	0,076	2,0
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	0,2	306	37,1	0,12	16,5	0,054	2,2
	1	264	39,9	0,15	15,7	0,059	2,5
	3	186	28,8	0,16	16,0	0,086	1,8
$\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	0,2	329	55,3	0,17	17,9	0,054	3,1
	1	314	39,0	0,12	16,3	0,052	3,0
	3	296	43,2	0,15	11,0	0,037	3,9
$\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	0,2	335	56,7	0,17	17,8	0,053	3,2
	1	295	52,1	0,18	10,8	0,037	4,8
	3	208	45,0	0,22	10,7	0,051	4,2

Це пов'язано з наявністю полярних активних центрів на поверхні ЗОНК – термінальних та місткових OH -груп. Концентрація та кислотність таких активних центрів слабо відрізняється від поверхні вихідного nSiO_2 , що підтверджується подібними Q не тільки водою, але й триетиламіном (ТЕА). У випадку ЗОНК $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ та $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, враховуючи дані отримані іншими методами, а саме РСА, ІЧ та рН-залежність та абсолютні величини ζ -потенціалу, які нижчі для ЗОНК, ніж для вихідного SiO_2 , можна припустити, що на поверхні цих оксидів не існує значної кількості сильних кислих центрів, включаючи місткові M-O(H)-Si групи. Це вказує на те, що структура ЗОНК з Ni або Co відповідає переважно утворенню окремої фази другого оксиду з

незначною площею контакту цих кристалітів з поверхнею SiO_2 . В той же час висока гідрофільність $\text{Zn}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ може бути пов'язана з утворенням силікату Zn на поверхні ЗОНК згідно даним РСА, і місткові групи $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Zn}$ силікату мають більшу полярність ніж термінальні, і інтенсивно взаємодіють з молекулами води. Таким чином показано, що гідрофільні властивості ЗОНК визначаються особливостями формування їх структури під час синтезу, а саме утворенням на поверхні ділянок окремих оксидів або твердих розчинів, для яких характерні місткові групи $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$, що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж $\text{Si}-\text{OH}$.

Таблиця 6.

Теплоти змочування водою ($Q_{\text{в}}$), *n*-деканом ($Q_{\text{д}}$) і триетиламіном ($Q_{\text{ТЕА}}$) НК складу NiO/SiO_2 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ та $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$Q_{\text{в}}$		$Q_{\text{д}}$		$Q_{\text{ТЕА}}$		K_h
		Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	Дж/г	Дж/м ²	
SiO_2	283	40,0	0,14	16,5	0,058	71,7	0,25	2,4
$\text{Ni}_{10}/\text{SiO}_2$	214	32,4	0,15	13,5	0,063	61,1	0,28	2,4
$\text{Co}_{10}/\text{SiO}_2$	206	32,7	0,16	13,3	0,065	45,5	0,22	2,5
$\text{Ni}_5/\text{Co}_5/\text{SiO}_2$	210	34,9	0,17	13,5	0,064	48,6	0,23	2,6
$\text{Ni}_2/\text{Co}_8/\text{SiO}_2$	231	32,5	0,14	13,7	0,059	53,3	0,23	2,4
$\text{Ni}_8/\text{Co}_2/\text{SiO}_2$	215	35,5	0,16	13,9	0,065	53,4	0,25	2,5

Досліджено вплив модифікування поверхні $n\text{SiO}_2$ триметилсилільними (ТМС) групам, а також гідрофільними (ПВП, ПВС, ПЕО) та гідрофобними (ПДМС) полімерами на гідрофільні/гідрофобні властивості та взаємодію з полярними і неполярними рідинами. Ступінь заміщення полярних силанольних груп $\text{Si}-\text{OH}$ поверхні $n\text{SiO}_2$ ТМС-групами ($\Theta=0,14-1,0$; зразки Si1-8), проведеного шляхом реакції з гексаметилдисалазаном (ГМДС) визначали з аналізу ІЧ-спектрів (рис.13а) за формулою: $\Theta = \Theta_{\text{max}} \cdot I_{2966x} / I_{2966\text{max}}$ (3),

де I_{2966x} і $I_{2966\text{max}}$ – інтегральні інтенсивності піків при 2966 см^{-1} , що відповідають CH_3 групам, для зразка, що аналізується, та зразка з максимальним ступенем модифікації Θ_{max} (при $I_{3750} = 0$). Для модифікованого SiO_2 (ТМС- SiO_2) полярність поверхні зменшується, а отже, змінюється інтенсивність взаємодії цієї поверхні з полярними та неполярними речовинами. Q триетиламіном (ТЕА, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$), ізопропанолом ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), ацетонітрилом ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) і водою для ТМС- SiO_2 зменшуються практично лінійно зі збільшенням Θ (рис. 13б). Зміни Q неполярними рідинами для ТМС- SiO_2 незначні і можуть бути пов'язані з деяким зменшенням $S_{\text{БЕТ}}$ зразків внаслідок модифікування. $Q_{\text{в}}$ менша, ніж Q гексаном та деканом при високих Θ (0,75 або вище), що вказує на гідрофобний характер поверхні. Найвища Q спостерігається для ТЕА, що відповідає специфічній взаємодії сильної органічної основи ТЕА з $\text{Si}-\text{OH}$. Таким чином, дослідження показали, що для ТМС- SiO_2 Q полярними рідинами сильно залежить від концентрації полярних ділянок поверхні, але для неполярних рідин такої залежності не спостерігається. Оскільки $Q_{\text{декан}}$ і $Q_{\text{гексан}}$ (на 1 м^2) поверхні, не залежать від Θ ,

можна стверджувати, що у випадку змочування насиченими вуглеводнями взаємодія відбувається за рахунок сил ван дер Ваальса і енергія взаємодії не залежить від полярності ділянок поверхні наноксиду.

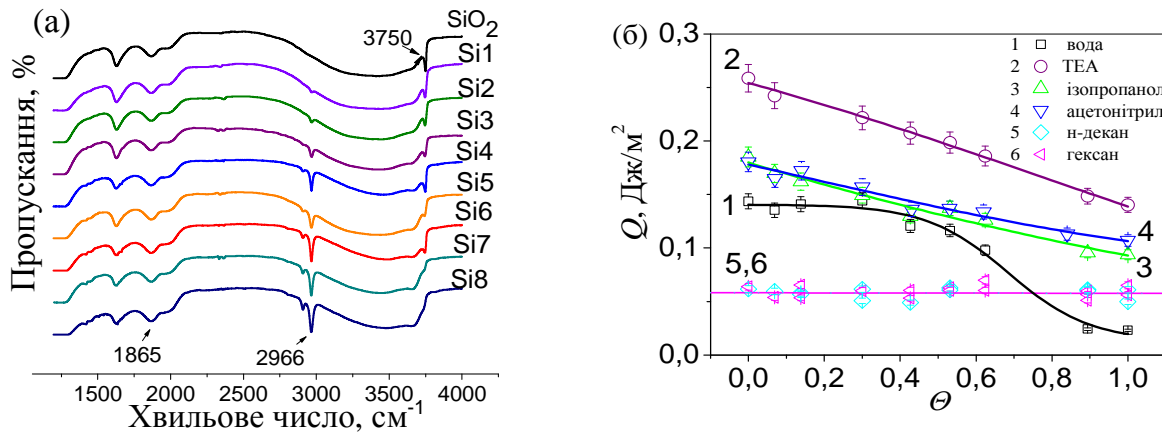


Рис. 13. ІЧ-спектри вихідного SiO_2 та TMS-SiO_2 з різним ступенем заміщення Si-OH на TMS -групи, Θ (а) та залежність Q водою (1), ТЕА(2), ацетонітрилом (3), ізопропанолом(4), н-деканом(5), гексаном (6) від Θ (б)

Таким чином, Q насиченими вуглеводнями залежить лише від величини $S_{\text{БЕТ}}$ і не залежить від природи поверхні, що дозволяє використовувати Q насиченими вуглеводнями для оцінки $S_{\text{БЕТ}}$. $Q_{\text{в}}$ нижча ніж Q насиченими вуглеводнями у випадку змочування SiO_2 з високим Θ , що свідчить про практичну відсутність взаємодії води з триметилсилільованою поверхнею, що пов'язано з високим поверхневим натягом води, тобто високою взаємною спорідненістю молекул води та низькою здатністю до неполярних взаємодій. Лінійна кореляція Q ТЕА, ізопропанолом та ацетонітрилом з концентраціями поверхневих Si-OH свідчить про переважний внесок полярної складової енергії взаємодії поверхневих силанолів з полярними молекулами порівняно з неполярними силами ван дер Ваальса. Однак для зразку з повним покриттям поверхні TMS -групами (зразок Si8 , $\Theta=1$) теплоти змочування ТЕА, ацетонітрилом та ізопропанолом перевищують Q неполярними насиченими вуглеводнями, тобто навіть при повній заміні Si-OH TMS -групами полярна складова взаємодії поверхні з ТЕА, ацетонітрилом та ізопропанолом присутня. Біфункціональний характер молекул цих рідин та здатність до донорно-акцепторних взаємодій дозволяє їм вступати як у полярні, так і в неполярні взаємодії, внаслідок чого збільшується доступність всіх ділянок поверхні TMS-SiO_2 до взаємодії з ними. Високе значення $Q_{\text{ТЕА}}$ для поверхні SiO_2 свідчить про існування специфічної взаємодії ТЕА з поверхневими Si-OH , що відповідає високій енергії утворених водневих зв'язків.

Вплив модифікування поверхні $n\text{SiO}_2$ водорозчинними неіоногенними полімерами (ПВП, ПВС, ПЕО) та гідрофобним полімером полідиметисілоксаном (ПДМС) на гідрофобні/гідрофільні властивості було досліджено на серії НК, отриманих адсорбційним модифікуванням. НК ПЕО/ $n\text{SiO}_2$, ПВС/ $n\text{SiO}_2$ та ПВП/ $n\text{SiO}_2$ були синтезовані методом імпрегнації з $C_{\text{п}}$ від 10 до 250 мг/г SiO_2 . Взаємодія адсорбованих полімерів з поверхнею $n\text{SiO}_2$ шляхом утворення водневих зв'язків із Si-OH була підтверджена за допомогою

ІЧ-спектроскопії. Встановлено, що Q_v полімер-оксидних НК визначається $S_{\text{БЕТ}}$, наявністю на поверхні SiO_2 вільних Si-OH , доступних для взаємодії з водою, C_p та його функціональними групами, тоді як Q_d залежить головним чином від $S_{\text{БЕТ}}$ композитів. $S_{\text{БЕТ}}$ зменшується при модифікації nSiO_2 полімерами, тому питомі Q_v та Q_d зменшуються зі збільшенням C_p в НК (рис. 14а). Для композитів ПВП/ nSiO_2 спостерігається зменшення Q_v при невеликій $C_{\text{ПВП}}$ внаслідок зменшення загальної $S_{\text{БЕТ}}$, проте при високій $C_{\text{ПВП}}$ відбувається збільшення Q_v (рис. 14а). Така залежність свідчить про більш високу гідрофільність поверхні, покритої ПВП, порівняно з поверхнею вихідного nSiO_2 , що підтверджується значеннями Q (на 1 м^2) (рис. 14б). K_h збільшується з ростом $C_{\text{ПВП}}$ та $C_{\text{ПВС}}$ у відповідних НК (рис. 14в). Ці дані корелюють з великою теплою розчинення ПВП (50 Дж/г), що відповідає високій енергії сольватації за рахунок активної взаємодії функціональних груп ПВП з водою.

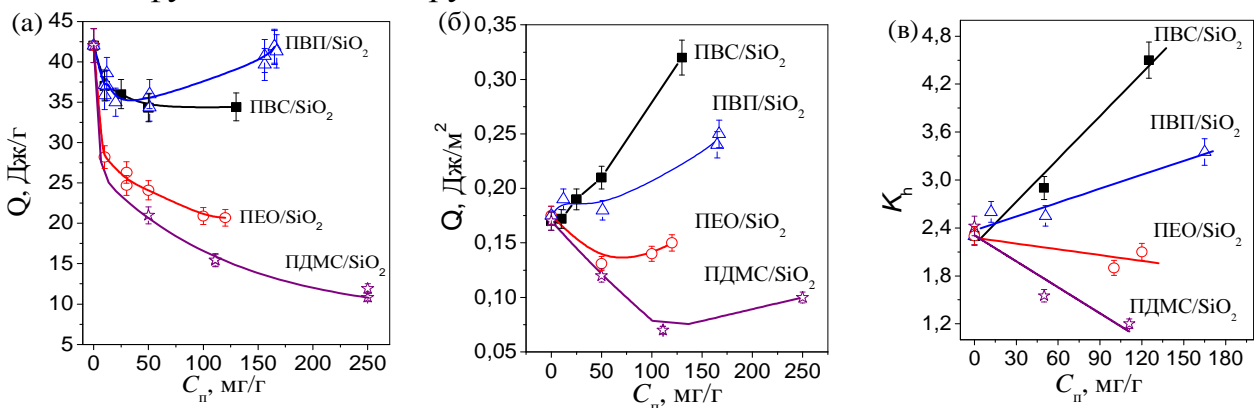


Рис.14. Залежність Q_v , нормалізованих на 1 г зразка (а) і на 1 м^2 поверхні (б) та K_h (в) від вмісту полімера в композитах (в мг/г SiO_2)

Для ПВС/ nSiO_2 збільшення Q_v (на 1 м^2) також спостерігається зі збільшенням $C_{\text{ПВС}}$ (рис. 14б), але НК ПЕО/ nSiO_2 демонструють значне зниження Q_v зі збільшенням $C_{\text{ПЕО}}$ (рис. 14б). Оскільки теплота розчинення ПЕО у воді негативна (-10 Дж/г), що вказує на низьку енергію сольватації, можна стверджувати, що модифікація ПЕО знижує гідрофільність поверхні НК в порівнянні з вихідним nSiO_2 .

Таким чином, зміна K_h залежить від типу полімеру: K_h збільшується для композитів з ПВС і ПВП і зменшується для композитів із ПЕО та ПДМС зі збільшенням C_p (рис. 14б), вказуючи на те, що гідрофільність поверхні порівняно з вихідним SiO_2 може збільшуватися (ПВС і ПВП) або знижуватися (ПЕО, ПДМС) залежно від природи функціональних груп полімерів. Композити ПДМС/ nSiO_2 проявляють гідрофобні властивості при $C_{\text{ПДМС}}$ від 15 % мас. і вище, що підтверджується методом вимірювання контактного кута змочування (ККЗ) водою.

В п'ятому розділі представлено результати досліджень синтезу та структурних властивостей гідрофобних композитів у вигляді вискодисперсних матеріалів, наповнених наноксидами полімерів та плівок, показано взаємозв'язок між структурою НК та їх фізико-хімічними та гідрофобними властивостями. При створенні НК на основі nSiO_2 та полімерів спостерігається

різний вплив твердої поверхні на структуру та фізико-хімічні властивості полімерів в залежності від концентраційного співвідношення між фазами $n\text{SiO}_2$ /полімер внаслідок різної конформації полімерів в адсорбційному шарі. Крім того вид модифікування – фізична адсорбція, чи хімічне прищеплення ланцюгів до поверхні – мають суттєвий вплив на структуру і властивості межі розподілу фаз $n\text{SiO}_2$ /полімер.

При дослідженні НК складу $n\text{SiO}_2$ /ПДМС приділено увагу визначенню впливу співвідношення фаз і методу модифікування на структурні, термічні та релаксаційні властивості полімеру ПДМС. Було синтезовано та досліджено серію НК з різним співвідношенням фаз на основі $n\text{SiO}_2$ та ПДМС з різною довжиною макромолекул (ПДМС200, ПДМС1000 та ПДМС12500) методами фізичної адсорбції (14–80 мас. % ПДМС) з розчину в гексані та хімічного прищеплення (16 мас. %) до поверхні SiO_2 за допомогою диметилкарбонату (ДМК) як реагенту розриву силосанових зв'язків, з подальшою адсорбцією ПДМС12500. Синтезовані НК досліджено за допомогою серії методів (СЕМ, ІЧ, ТГ/ДТГ/ДСК, ТПДМС, адсорбція-десорбція азоту) для з'ясування структури, міжфазної та температурної поведінки шару ПДМС на поверхні SiO_2 залежно від типу зв'язку та довжини та вмісту полімеру. За даними ІЧ-спектроскопії при прищепленні коротких ланцюгів ПДМС збурення силанольних груп на поверхні SiO_2 майже повне (100 %), тоді як при взаємодії з довгими ланцюгами ПДМС ступінь збурення близько ~ 60 %. Як можна побачити з СЕМ-зображень, первинні частинки SiO_2 мають розмір ~ 10 нм, а зображення на рис. 15в відповідають адсорбційним утворенням типу ядро-оболонка, де ядро – SiO_2 , а оболонка – прищеплені ланцюги ПДМС. Порівняння оцінки структурних параметрів, отриманих з аналізу НАА (рис.15а) та ДСК в області температур склування (рис.16) вказує на те, що доступність полімеру до НЧ є динамічною, оскільки при поступовому збільшенні адсорбції ПДМС вона змінюється немонотонно. Згідно даних ДСК короткі прищеплені полімерні ланцюги, що складаються з ~ 6 – 8 мономерів, не демонструють рухливості (жорсткий шар) через сильну фрагментацію під час процесу розриву ПДМС, в той час як при фізичній адсорбції ПДМС виявляє об'ємну α релаксацію (склування). Піки, що відповідають змінам теплоємності ΔC_p (рис. 16) супроводжують фазові переходи при склуванні, кристалізації та плавленні зразків НК і положення їх максимумів та інтегральна площа дозволяють визначити кількісне співвідношення рухомої (РАФ) та жорсткої (ЖАФ) фракцій аморфного полімеру в НК. РАФ проявляє властивості незв'язаного об'ємного полімеру, а ЖАФ виникає внаслідок іммобілізації частини полімеру на поверхні розділу з SiO_2 . Виконані обчислення показали, що ЖАФ різко падає при дуже низькому заповненні адсорбційного шару полімером, і збільшується при подальшому його заповненні, проявляючи максимум від 14 до 30 мас. % ПДМС12500. При подальшому збільшенні вмісту полімеру ЖАФ очікувано майже лінійно падає до 0 в чистому ПДМС12500. Цікаво, що залежність вмісту ЖАФ в міжфазному полімері подібна до залежності величини об'єму порожнин (пор), оціненого за

ізотермами адсорбції азоту (рис.15б). Цей результат підтвердив очікувану поетапність адсорбції полімеру з розчину на nSiO_2 .

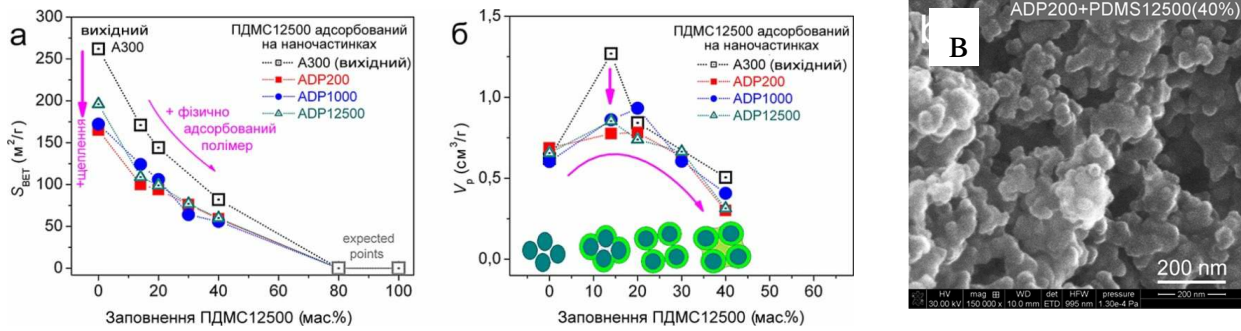


Рис. 15. Залежності (а) S_{BET} та (б) середнього об'єму пор V_p , від заповнення адсорбційного шару ПДМС12500 для всіх досліджуваних НК ПДМС/ SiO_2 та СЕМ-зображення НК на основі SiO_2 з хімічно прищепленими (16 мас.%) ПДМС200 та фізично адсорбованим (40 мас.%) ПДМС12500

Для адсорбованих ПДМС > 40 % мас. об'ємна динаміка визначається заплутуваннями між об'ємними полімерними ланцюгами, тоді як для ПДМС < 40 % взаємодією полімер- nSiO_2 та наявністю міжфазного полімеру. Полімер, прищеплений при попередній модифікації поверхні nSiO_2 , утворює практично «релаксаційно мертвий» адсорбційний шар на поверхні дисперсних часток у складі НК, тоді як фізична адсорбція полімеру створює додатковий зовнішній шар навколо попередньо модифікованих частинок nSiO_2 , в якому спостерігається релаксація полімерних ланцюгів з обмеженою рухливістю.

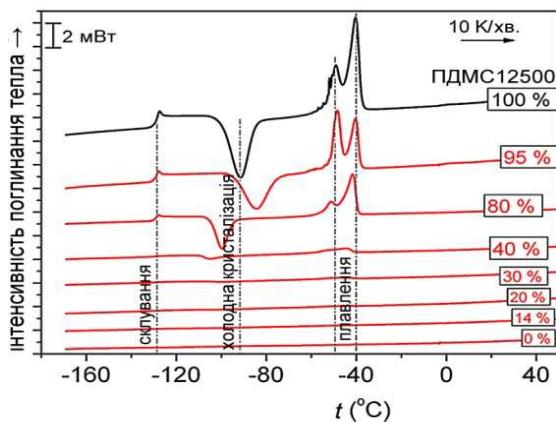


Рис. 16. Порівняльні ДСК термограми чистого ПДМС12500 та його НК з nSiO_2

гідрофобними групами SiO_2 . Ефект підвищеної гідрофобності спостерігався на ієрархічно шорстких поверхнях. Відомо, що надання гідрофобних властивостей поверхням та їх регулювання та/або посилення здійснюється двома напрямками, які доповнюють один одного: прищепленням гідрофобних функціональних груп та регулюванням топографії поверхні. Тільки прищепленням функціональних груп на пласкій поверхні можна досягти гідрофобності, яка відповідає ККЗ водою 120 $^{\circ}$, тоді як для надання супергідрофобних властивостей необхідно створювати поверхню з ієрархічною структурою з певними параметрами мікро та наношорсткості. Для регулювання шорсткості поверхні використовували МЧ та НЧ SiO_2 , а для модифікування

При дослідженні наповнених НЧ гідрофобних покриттів було запропоновано та реалізовано практичне застосування способу керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобних плівок шляхом варіювання рельєфу поверхні за допомогою модифікування покриттів мікро- та наночастинками (МЧ і НЧ відповідно) вихідного та модифікованого

поверхневими гідрофобними групами ГМДС. У випадку наповнення плівок МЧ або НЧ синтез проводили шляхом осадження функціонального шару гідрофобних силоксанових плівок на скляні підкладинки методом нанесення покриттів методом занурення. Плівки синтезували золь-гель методом шляхом кислотного активованого гідролізу із застосуванням композицій на основі тетраетилортосілікату (ТЕОС) наповнених мікрочастинками (МЧ, 4 мкм, Hi-Sil-T700, PPG Silica Products) та/або наночастинками (НЧ, 40 нм, AEROSIL® OX 50, Evonik Industries) SiO_2 , з подальшою обробкою парами ГМДС при температурі 25 °С для прищеплення гідрофобних груп на поверхню.

Для отриманих плівок були визначені такі структурні характеристики як шорсткість поверхні на мікро- та нанорівні і такі параметри гідрофобності, як контактні кути натікання (θ_a) та зтікання (θ_r), і за цими експериментальними даними було розраховано поверхневу енергію, методом запропонованим

Е.Хібовським:

$$\gamma_s^{\text{tot}} = \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta_a)^2}{(2 + \cos \theta_r + \cos \theta_a)} \quad (4)$$

де: γ_L – поверхневий натяг рідини, θ_a і θ_r – кути натікання та зтікання.

Змочуваність оцінювали по θ_a і θ_r , користуючись співвідношеннями Тадмора для рівноважних кутів змочування θ_0 . Співвіднесення структурних параметрів одержаних плівок, а саме параметрів шорсткості визначеної методом профілометрії (R_a – середня шорсткість, нм; R_q – середньоквадратична шорсткість, нм; R_t – максимальна висота, мкм), і їх гідрофобності з концентрацією, розміром, попереднім модифікуванням поверхні частинок наповнювача SiO_2 , дозволило виявити основні закономірності впливу модифікування МЧ і НЧ на властивості гідрофобних плівок.

Для отримання серії зразків з використанням НЧ SiO_2 як наповнювачів, здійснювали золь-гель синтез з кислотною активацією гідролізу ТЕОС з високою та низькою C_{HCl} (композиції С1 та С2), що забезпечувало в результаті різну топографію поверхні. Згідно значень ККЗ водою (табл. 7) найменша гідрофобність ($\theta_a = 91,7^\circ$) спостерігається для ненаповнених плівок, отриманих при високій C_{HCl} в реакційній суміші, в той час як додавання НЧ SiO_2 (40 нм) в цю композицію призвело до підвищення гідрофобності до $\theta_a = 134,0^\circ$, що корелює з параметрами шорсткості їх структури R_q та R_t (табл.7). Розрахунки поверхневої енергії було здійснено за (i) гістерезисом кута змочування (ГКЗ) – γ_s , і (ii) значеннями рівноважного ККЗ $\theta_0 - \gamma_s^*$ (табл. 7). Отримане низьке значення ГКЗ для синтезованих поверхонь, тобто невелику різницю між θ_a та θ_r , можна пояснити їх шорсткістю. Різниця в топографії поверхні зразків була підтверджена їх профілометричними зображеннями (рис. 17) та параметрами шорсткості R_a , R_q та R_t . Як видно з табл. 7, ККЗ співвідносяться з параметрами шорсткості: мінімальні θ_a ($91,7^\circ$) та θ_r притаманні зразку С1 з найнижчою шорсткістю R_q 1,23 нм, а максимальні θ_a ($134,0^\circ$) та θ_r характерні для модифікованої НЧ плівки С1-НЧ з максимальним значенням $R_q=632,35$ нм. Ця тенденція спостерігається для всіх зразків і підтверджується кореляцією з γ_s . Аналізуючи параметри R_q і R_t для синтезованих плівок, можна помітити, що висока гідрофобність (ККЗ $\sim 130^\circ$) залежить від комбінації R_q і R_t , тобто

забезпечується поєднанням нано- (R_q) і мікро- (R_t) шорсткості, а використання НЧ SiO_2 дозволяє цю шорсткість регулювати шляхом агрегації НЧ SiO_2 через конденсацію SiOH та олігомерів полісилоксану зі створенням ієрархічної структури.

Таблиця 7.

Значення θ_a та θ_r , γ_s і параметри шорсткості серії силоксанових плівок, нанесених на скляні підкладки

Зразок	θ_a , °	θ_r , °	γ_s , мДж/м ²	θ_0 , °	γ_s^* , мДж/м ²	R_q , нм	R_t , мкм
C1	91,7±1,0	90,4±0,5	34,9±0,8	91,1±0,7	35,4±0,4	1,23	0,0335
C2	127,9±6,2	120,5±6,4	12,4±2,9	124,0±6,3	16,2±2,7	15,24	1,21
C1-НЧ	134,0±0,7	129,5±1,9	10,1±0,1	131,7±1,4	12,2±0,5	632,35	5,99
C2-НЧ	131,5±1,8	126,6±2,4	11,2±0,7	129,1±2,1	13,5±0,8	613,28	5,74

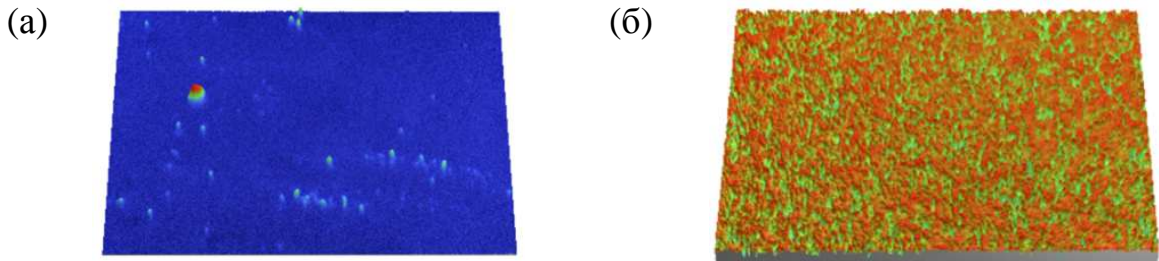


Рис. 17. Оптичні профілометричні зображення поверхні зразків розміром 47×62 мм: (а) C1: $R_a=0,55$ нм; (б) C1-НЧ: $R_a= 492,6$ нм

Поверхні з ієрархічною шорсткою структурою можна розглядати як системи з долинами та пагорбами, характеристики яких при наповненні МЧ і НЧ SiO_2 можуть регулюватися зміною розміру частинок або їх концентрацією. При використанні МЧ як наповнювачів силоксанових плівок, отриманих золь-гель синтезом, спостерігалась нелінійна залежність гідрофобності плівок від концентрації МЧ ($C_{\text{МЧ}}$). При $C_{\text{МЧ}}$ від 55 до 110 мг/мл в золь-гелевих композиціях для кислотно-активованого гідролізу ТЕОС спостерігались високі значення $\theta_a = 144\text{--}145^\circ$; $R_q = 337,3\text{--}402,8$ нм; $R_t = 8,7\text{--}15,2$ мкм. Однак подальше збільшення $C_{\text{МЧ}}$ до 165 мг/мл призвело до зменшення θ_a до 110° , незважаючи на найвищі параметри шорсткості $R_q = 540,3$ нм та $R_t = 10,7$ мкм для цього зразка. Зменшення ККЗ при високій $C_{\text{МЧ}}$ може пояснюватись присутністю гідрофільних нанодоменів, виявлених СЕМ, на поверхні синтезованих плівок, що пов'язано з впливом топографії на стадію пост-модифікування поверхні ГМДС, а саме доступністю поверхневих ОН-груп для реакції заміщення на ТМС, а також меншою їх концентрацією на поверхні МЧ наповнювача SiO_2 .

Досліджено також вплив модифікування плівок з полістиролу НЧ ТМС- SiO_2 з різним ступенем заміщення поверхневих Si-OH ТМС-групами (зразки Si1-8 описано в Розділі 3) на топографію поверхні та її гідрофобність. Для цього НЧ ТМС- SiO_2 було дисперговано в розчині полістиролу в хлороформі та нанесено на скляну підкладку за допомогою пристрою для відцентрового покриття плоских поверхонь тонким шаром (Spin Coater). Значення θ_a та θ_r для

синтезованих плівок корелюють зі ступенем покриття поверхні SiO_2 ТМС-групами (θ): для плівок, наповнених ТМС- SiO_2 θ_a збільшувалися від $59,7^\circ$ при $\theta = 0,14$ до $155,0^\circ$ при $\theta = 1,0$ (табл. 8). Плівки, що містять SiO_2 з $\theta = 0,86$ та $1,0$ у своїй структурі, проявляють супергідрофобні властивості. Значення γ_s зменшувалось з ростом θ : від $\gamma_s = 51,3$ мДж/м² для плівок з $\theta = 0,14$; γ_s удвічі менші ($21,6$ мДж/м²) при $\theta = 0,53$, а для плівок з SiO_2 при $\theta = 0,89$ і $\theta = 1,0$ $\gamma_s = 2,1$ і 1 мДж/м² відповідно (табл. 8). Таким чином, плівки наповнені ТМС- SiO_2 з високим θ демонстрували супергідрофобність, а ГКЗ становив близько 16° .

Як можна побачити з табл. 8 зі зростанням θ збільшується також і шорсткість поверхні (R_a , R_q та R_t), що пов'язано з агрегацією НЧ SiO_2 при модифікуванні ГМДС та під час диспергування в структурі полістирольної плівки. Таким чином, можна відмітити наявність спільного впливу таких факторів, як ступінь покриття поверхні гідрофобними ТМС-групами та збільшення шорсткості поверхні, на посилення гідрофобних властивостей до супергідрофобного ефекту включно у випадку наповнення полістирольної плівки ТМС- SiO_2 з $\theta = 0,86$ та $1,0$.

Таблиця 8.

Контактні кути натікання (θ_a) і зтікання (θ_r), (γ_s за рівнянням (4), і параметри шорсткості серії полістирольних плівок, наповнених ТМС- SiO_2

Зразок	θ	$\theta_a, ^\circ$	$\theta_r, ^\circ$	$\gamma_s, \text{мДж/м}^2$	$R_a, \text{нм}$	$R_q, \text{нм}$	$R_t, \text{мкм}$
ПС-Si2	0,14	$59,7 \pm 4,4$	$48 \pm 3,7$	$51,5 \pm 5$	101	328	12,1
ПС-Si5	0,53	$109,4 \pm 6,7$	$98 \pm 5,4$	$21,6 \pm 4,4$	114	365	15,1
ПС-Si7	0,86	$150,1 \pm 4,4$	$117 \pm 4,6$	$2,1 \pm 0,9$	300	586	10,7
ПС-Si8	1,0	$155,0 \pm 3,1$	$115 \pm 3,4$	$1,0 \pm 0,3$	1030	1500	15,6

В шостому розділі розглянуто синтез, структурні характеристики, фізико-хімічні та функціональні властивості НК на основі синтетичних та природних гідрофільних полімерів та неорганічних НЧ: $n\text{SiO}_2$, титанокремнезему (ST20) наногідроксиапатиту (нГАП), нанокомпозитів магнетит/лапоніт (МЛАП).

Мультифункціональні термо- та магніточутливі композити були синтезовані на основі полімеру полі(N-ізопропілакриламід) (НІПАА) та МЛАП в якості неорганічного нанорозмірного зшиваючого агента. Досліджено їх структуру, термочутливі, магнітні та сорбційно-дифузійні властивості. Для моделювання факторів важливих для цільової доставки та вивільнення біоактивних сполук було досліджено вплив складу та структури гідрогелю на його термочутливість, сорбційну здатність, та вивільнення протиракового препарату 5-фторурацилу. МЛАП з масовими співвідношеннями магнетит/лапоніт від 2:1 (МЛАП1) до 1:8 (МЛАП5) було синтезовано одноетапним методом співсадження у водному середовищі, що забезпечило колоїдну стабільність, вузький розподіл магнітних НЧ за розмірами та контроль S_{Fe3O4} . Структуру МЛАП та НК гідрогелів НІПАА охарактеризовано СЕМ (рис. 18а), РСА (рис. 18б) та ІЧ-спектроскопією. Синтезований композит МЛАП та НК гідрогелі продемонстрували виражену магнітну чутливість. Композит

МЛАП можна віднести до м'яких магнітних матеріалів (парамагнетиків) з невеликою площею петлі гістерезису: величина коерцитивної сили H_c складає 37 Е, а питома намагніченість насичення σ_s дорівнює $3,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ (рис. 19в).

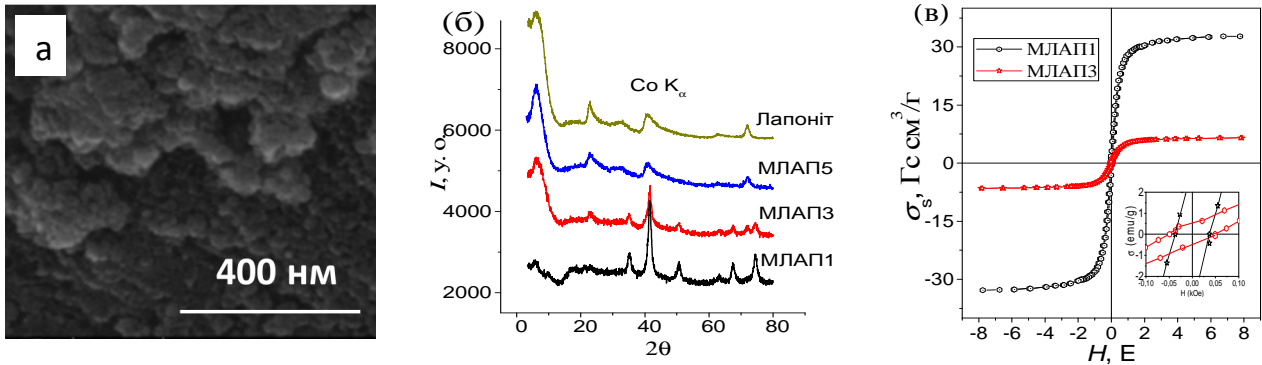


Рис. 18. (а) СЕМ-зображення НК МЛАП1, (б) дифрактограми зразків МЛАП1-5, та (в) петля магнітного гістерезису МЛАП1 та МЛАП3

Магніточутливість МЛАП корелює із загальним вмістом магнетиту в НК, ферофлюїдні властивості є найбільш вираженими для НЧ МЛАП із вмістом магнетиту від 33,3 до 66,7%. Середній розмір НЧ магнетиту в композитах МЛАП1-5, оцінений магнітною гранулометриєю та СЕМ, становив 10,9 нм. З даних РСА діаметр НЧ магнетиту, обчислений за рівнянням Шеррера, становить ~ 10 нм незалежно від співвідношення магнетит/лапоніт, що узгоджується з СЕМ. Термочутливість НК гідрогелів досліджували методом ДСК (рис. 19) та ваговим методом у діапазоні близько 32-36 °С ($T_{\text{фп1}}$), що відповідає фазовому переходу набухання-колапсування. Крім того методом ДСК було досліджено процеси замерзання T_z та плавлення T_p води в НК гідрогелях та термічну деструкцію висушених ксерогелів з додатковим ТГ, ІЧ дослідженням в інтервалі температур, що відповідає їх термодеструкції. Встановлено, що спосіб зшивання впливає на процеси набухання НПАА гідрогелів, а саме для гідрогелю, фізично зшитого МЛАП, ступінь набухання вищий порівняно з хімічно зшитим N, N'-метилен-біс-акриламідом НПАА гідрогелем. Всі зшиті МЛАП гідрогелі демонструють фазовий перехід між набухлим та зколапсованим станами близько 32-36 °С. Для гідрогелів, фізично

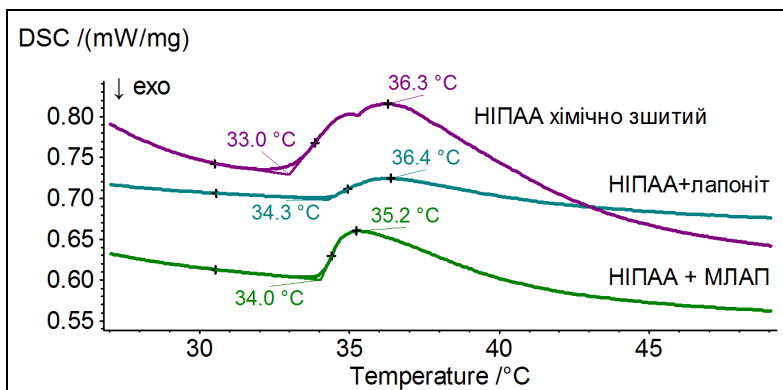


Рис. 19. ДСК криві НК гідрогеля в діапазоні $T_{\text{фп1}}$ фазового переходу між набухлим та зколапсованим станами

зшитих МЛАП та лапонітом, $T_{\text{фп1}}$ зміщується у бік більш високих T порівняно з хімічно зшитими гідрогелями (рис. 19). Термодеструкція фізично зшитого МЛАП гідрогелю спостерігається в області 300–400 °С згідно ДСК/ТГ, що дозволяє класифікувати їх як відносно термостійкі матеріали. Вплив складу та

структури синтезованих МЛАП композитів та НК гідрогелю на їх основі на сорбцію та вивільнення 5-фторурацилу (5-FU) проявляється за різними механізмами. Наночастинки МЛАП здатні адсорбувати 5-FU, насамперед завдяки високій сорбційній здатності лапоніту: зі збільшенням вмісту лапоніту в НК сорбційна здатність до 5-FU лінійно збільшується: з 2,4 мг/г для МЛАП1 до 8,5 мг/г для МЛАП5.

НЧ магнетиту за відсутності лапоніту практично не адсорбують 5-FU. Адсорбція 5-FU на МЛАП може бути пояснена утворенням водневих зв'язків між електронегативними атомами кисню кетогруп і поверхневими ОН-групами лапоніту, та електростатичною взаємодією між сильно електронегативними атомами кисню та позитивно зарядженими краями пластин лапоніту. Для НК гідрогелів дифузія 5-FU характеризується температурним вивільненням введеного протиракового препарату. При температурі 45 °С ($> T_{\text{фп1}}$) гідрогелю кількість вивільненого 5-FU в 1,5–2 рази більша, ніж при кімнатній температурі (18 °С), що задовольняє умовам використання зазначеного термочутливого гідрогелю. Таким чином, в роботі було показано, що НПАА гідрогелі зшиті МЛАП мають більший ступінь набухання, а $T_{\text{фп1}}$, визначена за ваговим методом за кривими набухання і ДСК, незначно залежить від співвідношення магнетит/лапоніт і становить близько 32–36 °С. Збільшення $S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ призводить до збільшення ентальпії фазового переходу та кооперативності дегідратації НК гідрогелю. Частинок МЛАП є ефективним зшиваючим агентом, здатним надавати магніточутливість та підвищувати поглинальну здатність (наприклад, до 5-фторурацилу) завдяки синергійному поєднанню властивостей компонентів. Враховуючи визначені властивості, а саме різкий фазовий перехід при фізіологічних температурах, підвищений ступінь рівноважного набухання, кооперативність дегідратації, посилену поглинальну здатність та магніточутливість, розроблені композитні гідрогелі з контрольованою багатофункціональністю можуть бути перспективними матеріалами в біомедичних застосуваннях як носії для цільової та контрольованої доставки і вивільнення фармацевтичних речовин/біомолекул, та системи для магнітної гіпертермії рідини, а також у вигляді магнітних сорбентів. Поєднання магнітних властивостей та наявність різкого фазового переходу від набухлого до зколапсованого стану при температурі 32-36 °С ($T_{\text{фп1}}$) дозволяє такі нанокompозитні (НК) гідрогелі використовувати як магнітно-керовану платформу.

Композити з посиленою сорбційною активністю по відношенню до іонів важких металів було синтезовано на основі $n\text{SiO}_2$, титанокремнезему та нГАП у якості неорганічних НЧ, та водорозчинних полісахаридів (ПС: альгінат натрію (АН), хітозан, агар, низько- та високоетерифіковані пектини тощо) та досліджено їх структурні, фізико-хімічні та адсорбційні властивості по відношенню до іонів металів.

Вибір ПС для створення НК був обґрунтований наявністю функціональних груп, здатних до електростатичної або комплексної взаємодії з катіонами металів в водних розчинах, здатністю до біодеградації, та екологічною безпечністю. В основу розробки НК було покладено принцип

синергії адсорбційних властивостей, при якому композити повинні мати властивості кращі за ті, що мають сумарно індивідуальні компоненти, та можливості керування структурою для отримання необхідних для ефективної адсорбції параметрів, а саме розвиненої $S_{\text{БЕТ}}$, мезопористої структури та наявності функціональних груп. Три серії НК на основі (i) nSiO_2 ; (ii) нГАП та (iii) ST20 і природних ПС (агар, хітозан, низько- та високоестерифіковані яблучні пектини FB300 та АРА103, АН) було синтезовано адсорбцією з водних розчинів і охарактеризовано низкою методів: НАА, ДСК, ТГ, ІЧ-спектроскопією та СЕМ (рис. 20а,б). Крім того, радіоізотопним методом була досліджена адсорбція йонів $\text{Sr}(\text{II})$ на отриманих НК з водних розчинів $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ низької концентрації (10^{-4} М). Адсорбцію $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ та $\text{Pb}(\text{II})$ на композиті ST20/АН вивчали за допомогою атомно-абсорбційної спектрометрії.

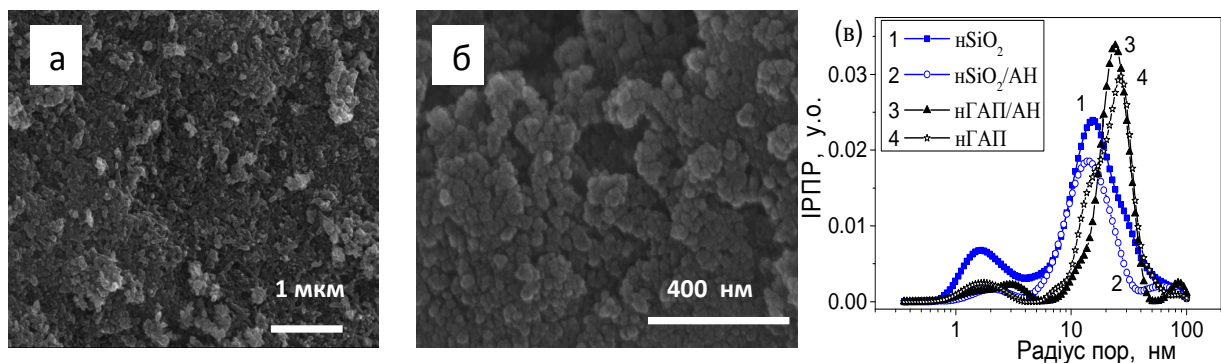


Рис. 20. СЕМ-зображення композитів нГАП/АН (а), $\text{nSiO}_2/\text{АН}$ (б) та ІРПР для $\text{nSiO}_2/\text{АН}$ і нГАП/АН композитів (в)

Аналіз ізотерм адсорбції-десорбції азоту на НК та розрахований методом регуляризації ІРПР (рис. 20в) показують зниження $S_{\text{БЕТ}}$, об'єму та площі пор із збільшенням вмісту ПС в композитах через заповнення полімерами міжчастинкових пустот. Високу $S_{\text{БЕТ}}$, яка залежить від природи ПС, демонструють НК зі масовим співвідношенням $\text{SiO}_2:\text{ПС}$ 2:1 (від 91 до $137 \text{ м}^2/\text{г}$) та нГАП:ПС 4:1 (від 49 до $82 \text{ м}^2/\text{г}$). ІРПР вказує на мезопористість для цих НК, внесок мікро- та макропор незначний (рис. 20в). При збільшенні вмісту ПС композити утворюють плівкоподібну структуру, а значення $S_{\text{БЕТ}}$ зменшується від 0,3 до $43 \text{ м}^2/\text{г}$ в залежності від ПС, що знижує їх сорбційну здатність. Вивчення термічних властивостей ПС окремо і в НК показало вплив неорганічних НЧ на термодеструкцію ПС, що підтверджують зміщенням характерних піків ДСК і ДТГ. Однак НК мають достатню термостійкість: деструкція ПС в композитах $\text{nSiO}_2/\text{ПС}$ та нГАП/ПС відбувається при температурі > 200 °С. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують наявність функціональних груп, характерних для SiO_2 або ГАП та ПС в композитах. Аналіз даних адсорбції $\text{Sr}(\text{II})$ на НК з різними ПС показує, що адсорбційна здатність найвища для композитів $\text{nSiO}_2/\text{ПС}$ (2:1) та нГАП/ПС (4:1) і визначається їх морфологією, $S_{\text{БЕТ}}$, а також структурою ПС, що проявляється в особливостях рН-залежності. В кислому середовищі найбільша сорбція $\text{Sr}(\text{II})$ відбувається на пектинвмісних НК, в нейтральному кращу сорбційну активність мають НК з АН, а в лужному – з агаром (рис. 21). Продемонстрована

НК висока адсорбційна здатність щодо іонів Sr(II) робить ці композити перспективними для використання в якості адсорбентів для катіонів металів з водних середовищ.

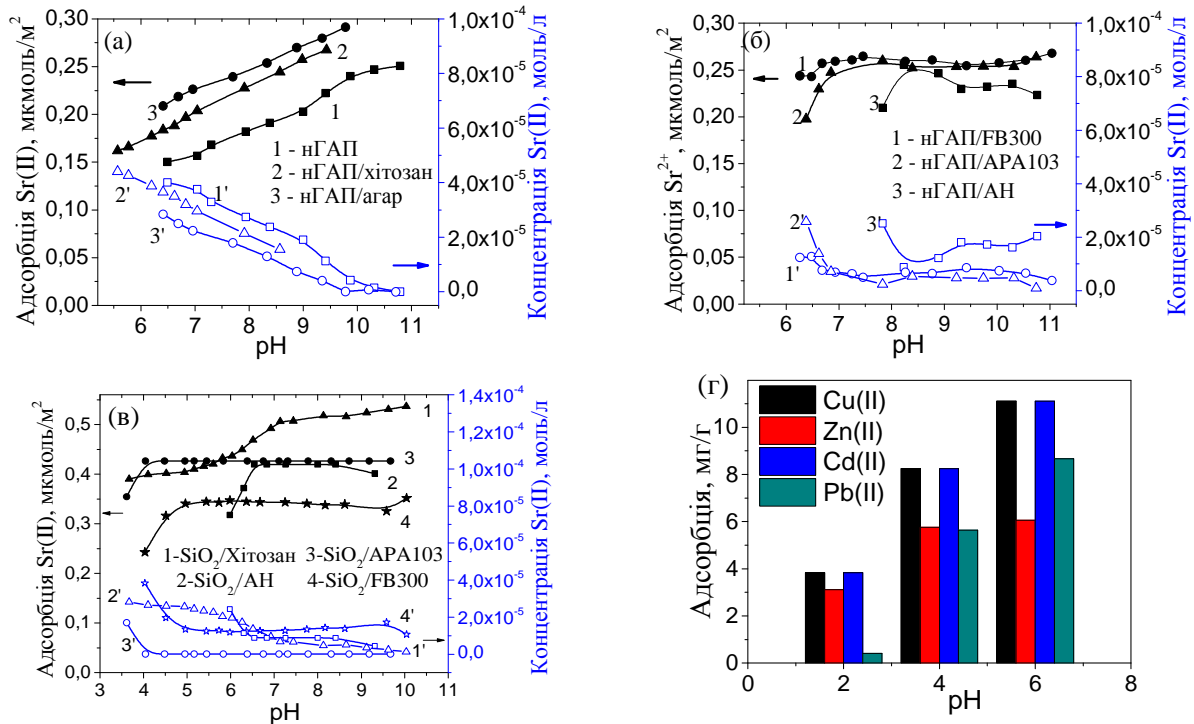


Рис. 21. Вплив рН на адсорбцію Sr(II) (криві 1-4) з $0,0001\text{M}$ і $0,001\text{ M}$ NaCl і залишкові концентрації Sr(II) в розчинах (криві 1'-4') для нГАП/ПС(а, б) та $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ та (в) вплив рН на сорбцію Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) на ST20/АН

Кінетику сорбції різних катіонів Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II) та їх ізотерми було досліджено на композиті ST20/АН. Досліджено вплив комплексу факторів на сорбцію іонів, а саме початкової концентрації металу, рН (рис. 21в), дозування сорбенту та часу контакту фаз. Дослідження структури НК показало, що модифікування ST20 альгінатом призводить до незначного зменшення $S_{\text{БЕТ}}$, але до збільшення спорідненості до іонів важких металів Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Pb(II). Згідно отриманим коефіцієнтам кореляції адсорбція катіонів відповідає ізотермі Ленгмюра. Адсорбція різко зростає в перші 10 хв, досягає 80 % за 60 хв, а згодом досягає плато рівноваги 99 % за 240 хв. Порівняння різних моделей інтерпретації даних кінетики адсорбції показало, що найбільш адекватною моделлю для вихідного наноксиду ST20 та ST20/АН композиту є кінетична модель псевдодругого порядку. Крім того, аналіз кінетичних даних за допомогою моделі внутрішньочастинкової дифузії показав, що швидкість адсорбції обмежує не тільки стадія сорбції, але й стадія дифузії іонів металу від розчину до зовнішньої поверхні та проникнення в пори адсорбенту.

Основні результати та висновки:

В роботі вперше з єдиних позицій встановлені закономірності взаємозв'язку між умовами синтезу, структурою та фізико-хімічними властивостями індивідуальних та змішаних наноксидів металів та кремнію на межі розподілу

фаз нанооксид/дисперсійне середовище та нанооксид/полімер; виявлено основні фактори, які визначають електрокінетичні та структурно-механічні властивості, агрегативну та седиментаційну стабільність гідродисперсій нанооксидів в присутності полімерів та електролітів, впливають на взаємодію їх поверхні з полярними та неполярними рідинами та визначають структурні та функціональні властивості гібридних композитів складу нанооксид/полімер.

1. Системним дослідженням електроповерхневих властивостей змішаних оксидів металів та кремнію та їх впливу на електрокінетичні властивості та структуроутворення в гідродисперсіях показано, що формування поверхневого заряду (σ_0) в водному середовищі залежить від структури змішаних оксидів, а саме від наявності поверхневих ділянок зі структурою індивідуальних оксидів або твердих розчинів, які визначають концентрацію та кислотні властивості поверхневих ОН-груп. Виявлено, що σ_0 пірогенних бінарних оксидів з великим вмістом другого оксиду більша за σ_0 індивідуальних оксидів внаслідок більшої кислотності місткових груп на їх поверхні. Для змішаних оксидів, синтезованих методом осадження на SiO_2 гостьового оксиду з'ясовано, що характерним є адитивний вплив на електроповерхневі властивості, який залежить від розподілення фази другого оксиду на поверхні SiO_2 . Оксиди Zn та Mn можуть формувати структуру твердого розчину, в той час як оксиди Ni та Co формують окрему фазу з розміром кристалітів 11-13 нм.

2. За допомогою сучасних фізико-хімічних методів досліджень впливу водорозчинних неіоногенних полімерів, ПАР, індиферентних та неіндиферентних електролітів на структуроутворення в гідродисперсіях nSiO_2 і виявлено комплексний ефект молекулярної маси (M_w) та природи функціональних груп полімерів на адсорбцію, седиментаційну стабільність та реологічні властивості дисперсій. Згідно розглянутим в роботі механізмам стабілізації та флокуляції нанооксидів в присутності водорозчинних неіоногенних полімерів та ПАР (етонію) в гідродисперсіях показано, що вирішальну роль має концентраційний фактор, який забезпечує різні умови для адсорбційної взаємодії полімеру та ПАР з наночастинками: створення місткових зв'язків через адсорбцію полімеру на різних частинках при низьких $C_{\text{полім}}$ (до 50-70 % адсорбційного моношару) та високих $C_{\text{тв.фази}}$ або формування щільного адсорбційного шару навколо частинок при високих $C_{\text{полім}}$, що сприяє стеричній стабілізації. Показано, що функціональні групи та M_w полімерів визначають їх конформацію в адсорбційному шарі та здатність до міжмолекулярної взаємодії після повного покриття поверхні nSiO_2 , а саме для ПВП та ПОЕ взаємодії полімер-полімер слабші за взаємодії з поверхнею SiO_2 з утворенням водневих зв'язків $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ чи $\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{CH}_2)_2<$, в той час як для ПВС характерні міцні водневі зв'язки полімер-полімер за рахунок наявності С-ОН груп, що призводить до гелеутворення в дисперсіях nSiO_2 . Виявлено, що індиферентні електроліти призводять до коагуляції частинок SiO_2 в дальньому енергетичному мінімумі, що відображається у збільшенні гідродинамічного розміру агрегатів при невисоких C_{SiO_2} та підвищенню в'язкості дисперсій при високих C_{SiO_2} . Для досліджених хлоридів вплив посилюється в ряду катіонів:

$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, який відповідає збільшенню радіусу та зменшенню гідратної оболонки, а вплив аніонів на збільшення в'язкості відповідає збільшенню гідратної оболонки в ряду $\Gamma < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ для солей Na.

3. Визначено особливості взаємодії змішаних наноксидів з водою та іншими рідинами різної природи (ТЕА, ацетонітрил, ізопропанол) здатними до полярних взаємодій та неполярними вуглеводнями (декан, гексан) при імерсійному змочуванні. Методом мікрокалориметрії показано, що всі змішані наноксиди мають гідрофільні властивості, які визначаються розподілом оксидних фаз та формуванням на поверхні структури твердого розчину з утворенням місткових груп $\text{M}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$, що мають більшу полярність і відповідно гідрофільність, ніж термінальні ОН-групи. Для потрійних та бінарних пірогенних змішаних оксидів з високим вмістом TiO_2 та для осажденного ZnO/SiO_2 спостерігається підвищення гідрофільності порівняно з індивідуальними: K_h таких ЗОНК вище, ніж для окремих оксидів. З'ясовано, що модифікування $n\text{SiO}_2$ з заміщенням полярних Si-ОН на неполярні ТМС приводить до лінійного зменшення теплот змочування ТЕА, ізопропанолом, ацетонітрилом зі збільшенням ступеню модифікування ТМС, внаслідок їх здатності до полярних та донорно-акцепторних взаємодій з поверхневими ОН-групами, в той час як на теплоти змочування неполярними гексаном та н-деканом ступінь модифікування не впливає, їх взаємодія відбувається тільки за рахунок сил ван дер Ваальса. Модифікування поверхні SiO_2 полімерами в залежності від їх структури може як підвищувати гідрофільність (ПВП, ПВС), так і зменшувати її (ПОЕ, ПДМС). Модифікування поверхні ТМС-групами зі ступенем покриття $> 0,7$ або ПДМС з концентрацією > 10 % мас. призводить до гідрофобізації поверхні $n\text{SiO}_2$ зі збереженням високої дисперсності, що дозволяє отримати ефективні загущувачі гідрофобних середовищ. Теплота змочування водою $n\text{SiO}_2$ зі ступенем покриття ТМС $> 0,7$ нижча, ніж насиченими вуглеводнями, що пов'язано з високою взаємною спорідненістю молекул води та низькою здатністю до неполярних взаємодій і підтверджує адекватність оцінки гідрофільних властивостей за допомогою індексу гідрофільності Ребіндера K_h .

4. Синтезовано гідрофобні композити $n\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$ з використанням ПДМС з різною довжиною макромолекул методами хімічного щеплення ПДМС до поверхні SiO_2 та адсорбційним модифікуванням з розчину ПДМС в гексані. Комплексним дослідженням залежності структури $n\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$ композитів і молекулярної динаміки міжфазового полімерного шару в залежності від співвідношення компонентів, довжини макромолекул та методу модифікування показано, що при прищепленні коротких ланцюгів ПДМС, одержаних розривом макромолекули за допомогою диметилкарбонату, утворюється міжфазний шар жорсткої фракції аморфного полімеру в композиті, в той час як при фізичній адсорбції формується рухома фракція, яка проявляє властивості незв'язаного об'ємного полімеру.

5. Новий ефективний спосіб керування властивостями макро- та мікрозмочування гідрофобної поверхні плівок шляхом варіювання рельєфу за допомогою модифікування нано- та мікрочастинками SiO_2 було запропоновано

та реалізовано при синтезі наповнених силікоксанових та полістирольних плівок. При дослідженні можливостей використання нано- та мікрочастинок як наповнювачів та їх впливу на структуру та гідрофобні властивості плівкових покриттів було визначено, що (i) модифікування силікоксанових плівок наночастинками SiO_2 дозволяє отримати комбіновану шорсткість поверхні як на мікро- так і на нанорівні, що забезпечує супергідрофобні властивості плівок; (ii) попереднє модифікування поверхні $n\text{SiO}_2$ гідрофобними групами або полімерами змінює його розподіл в плівці та рельєф поверхні наповнених полістирольних плівок, що визначає їх гідрофобні властивості; модифікування силікоксанових плівок мікрочастинками SiO_2 призводить до помітного збільшення шорсткості поверхні та супергідрофобності при невисокому вмісті наповнювача (55 – 110 мг/мл в суміші для синтезу).

6. Комплексними дослідженнями взаємозв'язку між складом, структурою та властивостями полі(НПАА) гібридних гідрогелів показано ефективність використання наночастинок композиту магнетит/лапоніт (МЛАП) як зшиваючого агента, здатного надавати магніточутливість, покращувати здатність до набухання та термочутливість і підвищувати поглинальну здатність до 5-фторурацилу. Враховуючи різкий фазовий перехід при фізіологічних температурах (32-36 °C), підвищений ступінь рівноважного набухання, кооперативність дегідратації, посилену поглинальну здатність та магніточутливість, розроблені композитні гідрогелі з контрольованою багатофункціональністю можуть бути перспективними матеріалами в біомедичних застосуваннях як носії для контрольованої доставки і вивільнення фармацевтичних речовин/біомолекул, та системи для магнітної гіпертермії рідини, а також у вигляді магнітних сорбентів.

7. На основі аналізу впливу адсорбційної взаємодії між природними полімерами та неограниченими наночастинками на структурні та функціональні властивості запропоновано та реалізовано синтез композитів на основі $n\text{SiO}_2$, титанокремнезему, наногідроксиapatиту та полісахаридів (ПС: альгінат натрію, хітозан, агар, низько- та високоетерифіковані пектини) з підвищеною сорбційною активністю по відношенню до іонів металів з водних середовищ. Ефективність таких сорбентів, обумовлену наявністю функціональних груп ПС, здатних до електростатичної або комплексної взаємодії з катіонами металів, та мезопористою структурою з високою питомою поверхнею композитів, доведено по відношенню до сорбції Sr(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) та Pb(II) з водних розчинів. Порівняння структури та адсорбційної здатності по відношенню до Sr(II) композитів з різним співвідношенням компонентів показало, що вона найвища для композитів $\text{SiO}_2/\text{ПС}$ (2:1) та $n\text{ГАП}/\text{ПС}$ (4:1), і залежить від морфології, $S_{\text{БЕТ}}$, а також від природи полісахариду, що проявляється в особливостях рН-залежності. В кислому середовищі найбільша сорбція відбувається на пектинвмісних композитах, тоді як в нейтральному максимальна сорбція притаманна композитам з альгінатом натрію, а в лужному – з агаром. Дослідження кінетики адсорбції Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) та Pb(II) та їх ізотерм на композиті ST20/АН показало, що адсорбція різко зростає в перші 10

хв. і досягає плато рівноваги 99 % за 240 хв., а найбільш адекватною для композиту є кінетична модель псевдодругого порядку.

Основні результати дисертаційної роботи викладено в таких публікаціях:

1. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И., Мищук О.А., Спивак О.А., **Гончарук Е.В.**, Андрийко Л.С., Геращенко И.И., Чуйко А.А. Роль поверхности в формировании свойств пирогенных нанокомпозитов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. *Химия, физика и технология поверхности*. 2006. Вып.11,12. С. 204-220. (Особистий внесок: визначення електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз та інтерпретація результатів)

2. Gun'ko V.M., Blitz J.P., Gude K., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Y.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Mishchuk O.A., Pakhovchishin S.V, Gorbik P.P. Surface structure and properties of mixed fumed oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.314(1). P. 119-130. (Особистий внесок: визначення електроповерхневих властивостей, ентальпії змочування, аналіз результатів)

3. Gun'ko V.M., Pissis P., Spanoudaki A., Zarko V.I., Nychiporuk Yu. M., Andriyko L.S., **Goncharuk E.V.**, Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G. Relaxation phenomena in poly(vinyl alcohol)/fumed silica affected by interfacial water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.312(2). P. 201-213. (Особистий внесок: синтез полімер-оксидних композитів, дослідження їх структурних властивостей)

4. Gun'ko V.M., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Andriyko L.S., Turov V.V., Nychiporuk Y.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Gabchak A.L., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Yurchenko G.R., Mishchuk O.A., Gorbik P.P., Pissis P., Blitz J.P. TSDC spectroscopy of relaxation and interfacial phenomena. *Advances Colloid Interface Sci*. 2007. V.131. P. 1-89. (Особистий внесок: експериментальні дослідження зв'язаної води в гідродисперсіях ТСД методом)

5. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Gerashchenko I.I., Turova A.A., Mironyuk I.F., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J, Janusz W. Comparative characterization of polymethylsiloxane hydrogel and silylated fumed silica and silica gel. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.308(1). P. 142-156. (Особистий внесок: реологічні дослідження та визначення розподілу частинок за розміром)

6. Gun'ko V.M., Nychiporuk Y.M., Zarko V.I., **Goncharuk E.V.**, Mishchuk O.A., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Skwarek E., Janusz W., Yurchenko G.R., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Turov V.V., Gorbik P.P., Blitz J.P., Gude K. Relations between surface compositions and properties of surfaces of mixed fumed oxides. *Applied Surface Science*. 2007. V.253. P. 3215-3230. (Особистий внесок: визначення електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз та інтерпретація результатів)

7. Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Yu.M., Zarko V.I., Blitz J.P. Influence of different treatments on characteristics of nanooxide powders alone or with adsorbed polar polymers or proteins. *Powder Technology*. 2008. V.187(2). P. 146-158. (Особистий внесок: синтез полімер-оксидних композитів, дослідження структури)

8. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Y.M., Turova A.A., Gorbik P.P., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Pissis P., Blitz J.P. Regularities in the behaviour of nanooxides in different media affected by surface structure and morphology of particles. *Nanomaterials and Supramolecular Structures*. A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (Eds.). Springer, Dordrecht. 2009. P. 93-118. (Особистий внесок: експериментальне визначення електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз результатів)

9. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Oranska O.I., **Goncharuk E.V.**, Nychiporuk Y.M., Pakhlov E.M., Yurchenko G.R., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Derzhypolskyi A.G., Melenevsky D.A., Blitz J.P. Morphological and structural features of individual and composite nanooxides with alumina, silica, and titania in powders and aqueous suspensions. *Powder Technology*. 2009. V.195(3). P. 245-258. (Особистий внесок: визначення структурних властивостей, аналіз та інтерпретація результатів)

10. Gun'ko V.M., Blitz J.P., Zarko V.I., Turov V.V., Pakhlov E.M., Oranska O.I., **Goncharuk E.V.**, Gornikov Y.I., Sergeev V.S., Kulik T.V., Palyanytsya B.B., Samala R.K. Structural and adsorption characteristics and catalytic activity of titania and titania-containing nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V.330(1). P. 125-137. (Особистий внесок: мікрокалориметричні та ТСД експериментальні дослідження)

11. **Гончарук О.В.**, Малишева М.Л., Зарко В.І., Гриценко В.Ф. Стурктурутворення в дисперсіях пірогенного кремнезему в присутності неіндиферентних електролітів. *Наноструктурное материаловедение*. 2010. № 2. С.16-23. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, реологічні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)

12. Gun'ko V.M., Yurchenko G.R., Turov V.V., **Goncharuk E.V.**, Zarko V.I., Zabuga A.G., Matkovsky A.K., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Phillips G.J., Mikhalovsky S.V. Adsorption of polar and nonpolar compounds onto complex nanooxides with silica, alumina, and titania. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010. V.348(2). P. 546–558. (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження ентальпії змочування, аналіз результатів)

13. Sulym I.Y., Borysenko M.V., **Goncharuk O.V.**, Terpilowski K., Zukocinski G., Chibowski E., Gun'ko V.M. Structural and hydrophobic-hydrophilic properties of nanosilica/zirconia alone and with adsorbed PDMS. *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 258 (1). P. 270-277. (Особистий внесок: визначення гідрофобних властивостей різними методами)

14. Драніс Ю.В., **Гончарук О.В.**, Воронін Є.Ф., Пахлов Є.М., Міщенко В.М., Малишева М.Л. Реологічні властивості дисперсій модифікованих триметилсилільними групами кремнеземів у вазеліновій олії. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2012. Т.3(2). С. 184-191. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, модифікування кремнезему, реологічні дослідження)

15. **Гончарук О.В.**, Малишева М.Л., Драніс Ю.В., Пахлов Є.М., Сулим І.Я., Міщенко В.М. Синтез та визначення гідрофобності високодисперсних кремнеземів, модифікованих триметилсилільними групами. *Українській хімічний журнал*. 2013. Т.79(12). С. 21-27. (Особистий внесок: планування експерименту, модифікування кремнезему, мікрокалориметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)

16. Turov V.V., Gun'ko V.M., Zarko V.I., **Goncharuk O.V.**, Krupska T.V., Turov A.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Interfacial behavior of n-decane bound to weakly hydrated silica gel and nanosilica over a broad temperature range. *Langmuir*. 2013. V.29(13). P. 4303-4314. (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження, інтерпретація результатів)

17. Gun'ko V.M., Turov V.V., Myronyuk I.F., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Bezruka N.A., Skwarek E., Janusz W., Blitz J.P. Interfacial phenomena at a surface of partially silylated nanosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. V.434. P. 28–39. (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)

18. **Goncharuk O.V.** The heat of immersion of modified silica in polar and nonpolar liquids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V.120(2). P. 1365-1373.

19. **Goncharuk O.V.**, Sulym I.Ya., Terpilowski K., Pakhlov E.M. Effect of the synthesis methods on hydrophobic properties of modified silica. *Adsorption Science and Technology*. 2015. V.33(6-8). P. 709-714. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, модифікування нанокремнезему, аналіз та інтерпретація результатів)

20. Terpilowski K., Rymuszka D., **Goncharuk O.V.**, Sulym I.Y., Gun'ko V.M. Wettability of modified silica layers deposited on glass support activated by plasma. *Applied Surf. Sci.* 2015. V. 353.P. 843-850. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)

21. Sulym I., **Goncharuk O.**, Skwarek E., Sternik D., Borysenko M.V., Derylo-Marczewska A., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-supported ceria–zirconia and titania–zirconia nanocomposites: Structural characteristics and electro-surface properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. V 482. P. 631–638. (Особистий внесок: дослідження електроповерхневих властивостей, розподілу частинок за розміром в дисперсіях, аналіз результатів)

22. Gun'ko V.M., **Goncharuk O.V.**, Goworek J. Evaporation of polar and nonpolar liquids from silica gels and fumed silica. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. V.474. P. 52–62. (Особистий внесок: експериментальне дослідження кінетики випаровування)
23. Gun'ko V.M. Zarko V.I., **Goncharuk O.V.**, Matkovsky A.K., Remez O.S., Skubiszewska-Zięba J., Wojcik G., Walusiak B., Blitz J.P. Nature and morphology of fumed oxides and features of interfacial phenomena. *Applied Surface Science*. 2016. V.366. P. 410–423. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, дослідження кінетики випаровування)
24. Sulym I., **Goncharuk O.**, Sternik D., Skwarek E., Derylo-Marczewska A., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-Supported titania-zirconia nanocomposites: structural and morphological characteristics in different media. *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11:111. (9 с.). (Особистий внесок: планування та проведення експерименту методом ЛКС, аналіз результатів)
25. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Skubiszewska-Zięba J., Blitz J.P. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. V.235. P.108-189. (Особистий внесок: дослідження структури оксидів, теплот змочування, кінетики випаровування рідин)
26. **Goncharuk O.**, Gun'ko V.M., Ugnivenko A., Terpilowski K., Skwarek E., Janusz W. Effect of Ethonium Adsorption on Structure Formation in Nanosilica Dispersions. *Nano Research and Applications*. 2017. V.3(3):12. (7 p.). (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)
27. **Goncharuk O.**, Andriyko L., Korotych O., Marynin A., Zarko V., Ukrainets A., Gun'ko V.M., Malysheva M. Influence of Indifferent Electrolytes on Formation of Coagulative Structures in Aqueous Silica Dispersions. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2017. V.5 (2). P. 40-48. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, аналіз та інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)
28. Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., **Goncharuk O.V.**, Andriyko L.S., Marynin A.I., Ukrainets A.I., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Blitz J.P. Influence of hydrophobization of fumed oxides on interactions with polar and nonpolar adsorbates. *Applied Surface Science*. 2017. V.423. P. 855-868. (Особистий внесок: дослідження кінетики випаровування полярних та неполярних рідин)
29. Skwarek E., **Goncharuk O.**, Sternik D., Janusz W., Gdula K., Gun'ko V.M. Synthesis, structural, and adsorption properties and thermal stability of nanohydroxyapatite/polysaccharide composites. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:155. (12 с.). (Особистий внесок: синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів, підготовка статті до друку)
30. Sulym I., **Goncharuk O.**, Sternik D., Terpilowski K., Derylo-Marczewska A., Borysenko M.V., Gun'ko V.M. Nanooxide/polymer composites with silica@PDMS and Ceria-Zirconia-Silica@PDMS: textural, morphological, and hydrophilic/hydrophobic features. *Nanoscale Research Letters*. 2017. 12:152. (10 с.). (Особистий внесок: мікрокалориметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)
31. Wiśniewska M., Terpilowski K., Perez Huertas S., Ostolska I., Szewczuk-Karpisz K., **Goncharuk O.** Turbidimetric Studies of Colloidal Silica/Aqueous Solution System Stability. *Surface Innovations*. 2017. V.5 (3). P.138-146. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, турбідиметричні дослідження, аналіз та інтерпретація результатів)
32. Gun'ko V.M., Pakhlov E.M., **Goncharuk O.V.**, Andriyko L.S., Nychiporuk Yu.M., Balakin D.Yu., Sternik D., Derylo-Marczewska A. Nanosilica modified by polydimethylsiloxane depolymerized and chemically bound to nanoparticles or physically bound to unmodified or modified surfaces: Structure and interfacial phenomena. *Journal of colloid and interface science*. 2018. V.529. P. 273-282. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз та інтерпретація результатів)
33. Skwarek E., **Goncharuk O.V.**, Janusz W., Pakhlov E.M., Gun'ko V.M. Heats of immersion of hydroxyapatite and hydroxyapatite/fumed oxides composites in water and n-decane. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V.215. P. 99-103. (Особистий внесок: проведення мікрокалориметричних досліджень, аналіз результатів, підготовка статті)

34. Kołodyńska D., Gęca M., Skwarek E., **Goncharuk O.** Titania-Coated Silica Alone and Modified by Sodium Alginate as Sorbents for Heavy Metal Ions. *Nanoscale research letters*. 2018. 13: P.96. (12 p.). (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів, підготовка статті)
35. Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Nosal-Wiercińska A., Terpilowski K., **Goncharuk O.** Comparison of adsorption affinity of anionic polyacrylamide for nanostructured silica-titania mixed oxides. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. V.258. P. 27-33. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, аналіз та інтерпретація результатів)
36. Terpilowski K., **Goncharuk O.**, Gun'ko V.M. Macro and micro wettability of hydrophobic siloxane films with hierarchical surface roughness. *Smart Materials and Structures*. 2018. V.27(7). 075002. (9 p.). (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)
37. Terpilowski K., Rymuszka D., **Goncharuk O.**, Yakovenko L. Equilibrium Contact Angle and Determination of Apparent Surface Free Energy Using Hysteresis Approach on Rough Surfaces. *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*. 2018. V.3. P. 331-347. (Особистий внесок: синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)
38. Terpilowski K., **Goncharuk O.** Hydrophobic properties of hexamethyldisilazane modified nanostructured silica films on glass: Effect of plasma pre-treatment of glass and polycondensation features. *Materials Research Express*. 2018. V.5(1). P.016409. (Особистий внесок: синтез композиційних покриттів, дослідження структури, інтерпретація результатів)
39. Mironyuk I.F., Gun'ko V.M., Vasylyeva H.V., **Goncharuk O.V.**, Tatarchuk T.R., Mandzyuk V.I., Bezruka N.A., Dmytrotsa T.V. Effects of enhanced clusterization of water at a surface of partially silylated nanosilica on adsorption of cations and anions from aqueous media. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V.277. P. 95-104. (Особистий внесок: проведення синтезу та мікрокалориметричних досліджень, інтерпретація результатів)
40. **Goncharuk O.**, Shipul O., Dyachenko A., Ischenko O., Andriyko L., Marynin A., Pakhlov E., Oranska O., Borysenko M. Silica-supported Ni and Co nanooxides: Colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids. *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V.285. P. 397-402. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, синтез змішаних наноксидів, аналіз та інтерпретація результатів)
41. Klonos P.A., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Sternik D., Deryło-Marczewska A., Kyritsis A., Gun'ko V.M., Pissis P. Morphology, Molecular Dynamics, and Interfacial Phenomena in Systems Based on Silica Modified by Grafting Polydimethylsiloxane Chains and Physically Adsorbed Polydimethylsiloxane. *Macromolecules*. 2019. V.52. P. 2863-2877. (Особистий внесок: планування експерименту, синтез композитів, дослідження структури, аналіз результатів)
42. **Goncharuk O.**, Bogatyrov V., Kazakova O., Galaburda M., Oranska O., Skwarek E., Waniak-Nowicka H., Janusz W., Gun'ko V. Silica-supported Ni_xO_y , Zn_xO_y and Mn_xO_y nanocomposites: physicochemical characteristics and interactions with water and n-decane. *Bulletin of Materials Science*. 2019. 42:243. (11 с.). (Особистий внесок: планування та дослідження структури наноксидів, електроповерхневих властивостей, імерсійного змочування, підготовка статті до друку)
43. **Goncharuk O.**, Malysheva M., Terpilowski K., Pyrez Huertas S., Gun'ko V. Influence of water-soluble nonionic polymers adsorption on colloidal properties of nanosilica dispersions. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*. 2019. V. 7(1). P. 57-73. (Особистий внесок: планування та проведення експерименту, аналіз та інтерпретація результатів, підготовка статті)
44. Gun'ko V.M., Turov V.V., **Goncharuk O.V.**, Pakhlov E.M., Matkovsky O.K. Interfacial phenomena at a surface of individual and complex fumed nanooxides. *Поверхня*. 2019. Т.26(11). С. 3-269. (Особистий внесок здобувача: проведення досліджень електроповерхневих властивостей, теплот змочування, аналіз результатів)
45. **Гончарук О.В.**, Сулим І.Я. Дослідження реологічних властивостей суспензій пірогенного кремнезему, модифікованого полідиметилсилоксаном, у вазеліновій олії. *Хімія*,

фізика та технологія поверхні. 2019. Т.10(3), С. 238-247. (Особистий внесок: визначення структурних та реологічних властивостей, аналіз результатів)

46. Goncharuk O., Samchenko Yu., Sternik D., Kernosenko L., Poltorats'ka T., Pasmurtseva N., Abramov M., Pakhlov E., Derylo-Marczewska A. Thermosensitive hydrogel nanocomposites with magnetic laponite nanoparticles. *Applied Nanoscience*. 2020. V.10. P. 4559–4569. (Особистий внесок: планування та проведення досліджень структури, термічних властивостей ДСК методом, інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)

47. Goncharuk O.V., Samchenko Yu.M., Kernosenko L.O., Korotych O.I., Poltoratska T.P., Pasmurtseva N.O., Oranska O., Sternik D., Mamyshev I. Thermoresponsive Hydrogels Physically Crosslinked with Magnetically Modified Laponite[®] Nanoparticles. *Soft Matter*. 2020. V.16(24). P. 5689-5701. (Особистий внесок: проведення досліджень структури, магнітних та термічних властивостей, інтерпретація результатів, підготовка статті до друку)

48. Chibowski S., Wiśniewska M., Wawrzekiewicz M., Hubicki Z., Goncharuk O. Electrokinetic properties of silica-titania mixed oxide particles dispersed in aqueous solution of C.I. Direct Yellow 142 dye – effects of surfactant and electrolyte presence. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2020. V.56(6). P. 6-13. (Особистий внесок: проведення досліджень електрокінетичних властивостей, інтерпретація результатів)

49. Sulym I., Goncharuk O., Terpilowski K., Borysenko M., Chibowski E. Study of hydrophilic/hydrophobic properties of ZrO₂/SiO₂ nanocomposites with adsorbed PMS-20,-1000. *The 13-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Book of abstracts. Palanga, Lithuania. 27-31 August 2011. P.123

50. Goncharuk O.V., Malysheva M.L. Adsorption of the water soluble polymers of various molecular weight on the pyrogenic silica surface. *The 14-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Book of abstracts. Palanga. 27-31 August 2012. P. 118.

51. Sulym I., Goncharuk O. Hydrophobicity of PMS/oxide composites. *The 14-th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Book of abstracts. Palanga, Lithuania. 27-31 August 2012. P.123.

52. Goncharuk O., Sulym I., Terpilowski K., Chibowski E. The synthesis methods effect on highly dispersed silica hydrophobic properties. *The 15th International Conference-School «Advanced materials and technologies»*. Palanga, Lithuania. 27-31 August 2013. P.137

53. Goncharuk O.V. The Heat of Immersion of Modified Silica in Polar and Nonpolar Liquids. *The 34th International Conference on Vacuum Microbalance and Thermoanalytical Techniques (ICVMTT)*. Kyiv. Ukraine. May 20-21. 2014. P.33.

54. Sulym I., Terpilowski K., Goncharuk O. Study of Hydrophobicity of CeO₂-ZrO₂/SiO₂ Nanooxides with Adsorbed Polydimethylsiloxane. ICVMTT34 and "Modern Problems of Surface Chemistry". 19-23 May, 2014. P.185.

55. Kazakova O., Goncharuk O., Pakhlov E., Klonos P., Sternik D., Kyrytsis A., Pissis P., Derylo-Marczewska A., Gun'ko V.M. Structural features and thermal behavior of nanosilica with grafted PDMS of different molecular weight. *Ukrainian-Polish Scientific Conference «Membrane and sorption processes and technologies»*. Kyiv. 2017. P.120-122.

56. Goncharuk O.V., Bogatyrov V.M., Kazakova O.O., Oranska O.I., Galaburda M.V., Skwarek E., Janusz W., Gun'ko V.M. Silica-supported Ni_xO_y, Zn_xO_y and Mn_xO_y nanocomposites: electrochemical properties and interaction with water and n-decane. 2017. *International research and practical conference «Nanotechnologies and nanomaterials NANO-2017»*. Chernivtsi, Ukraine. August 23-26, 2017. P. 40.

57. Goncharuk O.V., Ugnivenko A.P., Terpilowski K., Skwarek E., Gun'ko V.M. Effect of ethonium adsorption on structure formation in nanosilica dispersions. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. 2018. Kyiv. P.66.

58. Goncharuk O.V., Shipul O.I., Ishchenko O.V., Dyachenko A.G., Pakhlov E.M., Borysenko M.V., Gornikov Yu.I., Oranska O.I. Synthesis and investigation of structural features of silica-supported nickel and cobalt nanocomposite oxides. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. Kyiv. 2018. P.55.

59. Sulym I.Y., Terpiłowski K., **Goncharuk O.V.** Hydrophobicity of SiO₂@PDMS and TiO₂–ZrO₂–SiO₂@PDMS nanocomposites, *XVI Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental studies of Interfacial and their technological application Phenomena*. Lublin. 28-31 August 2018. Book of Abstracts. p.156.

60. Wawrzkievicz M., Wiśniewska M., Polska-Adach E., **Goncharuk O.**, Kotlinska G. Influence of mixed oxides composition in adsorptive removal of azo dye ponceau 4R from waste water. *XVI Polish-Ukrainian Symposium Theoretical and Experimental studies of Interfacial and their technological application Phenomena*. Lublin. 28-31 August 2018. Book of Abstracts. p.181.

61. **Goncharuk O.**, Samchenko Yu., Pasmurtseva N., Kernosenko L., Poltorats'ka T.. Porous hybrid polyvinyl alcohol acetals nanocomposites with magnetic laponite for efficient dyes adsorption. *The 21st International Conference-School Advanced Material and Thechnologies*. Palanga, Lithuania. 19-23 August 2019. P.121.

62. Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Nosal-Wiercińska A., **Goncharuk O.**, Gun'ko V.. Mixed oxides with different composition as adsorbents of polymeric substances from aqueous solutions. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. Kyiv. 2019. Book of Abstracts. P.206.

63. Dyachenko A.G., Ischenko O.V., **Goncharuk O.V.**, Mischanchuk O.V. Ni-Co/Silica nanocomposites for CO₂ hydrogenation: A role of carrier surface. *Ukrainian Conference with International participation "Chemistry, physics and technology of surface"*. Kyiv. 2020. Book of Abstracts. P.58

АНОТАЦІЇ

Гончарук О.В. Електроповерхневі та структурні властивості гідродисперсій нанорозмірних оксидів металів та кремнію та їх стабілізація. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. – Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України, Київ, 2021.

Дисертацію присвячено встановленню та системному дослідженню взаємозв'язку між складом, будовою поверхні і морфологією змішаних наноксидів та властивостями їх гідродисперсій, такими як ζ-потенціал, реологічні властивості, агрегація та стійкість до седиментації. Структура змішаних наноксидів різного складу, отриманих пірогенним методом і методом осадження на поверхні наноносія, досліджувались комплексом методів: СЕМ, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, РСА, ІЧ та Оже-спектроскопія. Розглянуто вплив адсорбції водорозчинних неіонних полімерів, поверхнево-активних речовин, потенціалвизначаючих та неіндиферентних електролітів на агрегативну та седиментаційну стійкість та реологічні властивості гідродисперсій наноксидів. Методом мікрокалориметрії досліджено взаємодію наноксидів з полярними та неполярними рідинами, гідрофільні/гідрофобні властивості їх поверхні. На основі отриманих результатів розроблено високодисперсні гідрофобні композити та супергідрофобні покриття, наповнені наночастинками оксидів; гібридні сорбенти на основі наноксидів та природних полімерів; гідрогелі на основі полі(N-ізопропілакриламиду), фізично зшитого нанокompозитом магнетит-лапоніт, які продемонстрували різкий фазовий перехід при фізіологічних температурах, підвищення ступеня рівноважного набухання та поглинаючої здатності, кооперативність дегідратації і магнітну чутливість.

Ключові слова: змішані оксидні нанокompозити, гідродисперсії, агрегативна та седиментаційна стабільність, адсорбція полімерів, гідрофільні-гідрофобні властивості, імерсійне змочування, полімер-оксидні композити

Гончарук Е.В. Электроповерхностные и структурные свойства гидродисперсий наноразмерных оксидов металлов и кремния и их стабилизация. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия. – Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко Национальной академии наук Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена установлению и системному исследованию взаимосвязи между составом, строением поверхности, и морфологией смешанных наноксидов и свойствами их водных дисперсий, такими как ζ -потенциал, реологические свойства, агрегация и стойкость к седиментации. Структура и морфология смешанных наноксидов разного состава, полученных пирогенным методом и методом осаждения на поверхности носителя, предварительно исследовалась комплексом методов: СЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, дифракция рентгеновских лучей, ИК и Оже-спектроскопия. Рассмотрено влияние особенностей адсорбции водорастворимых неионных полимеров, поверхностно-активных веществ, потенциалопределяющих и неиндифферентных электролитов на агрегативную и седиментационную стабильность и реологические свойства гидродисперсий наноксидов. Особое внимание уделяется изучению взаимодействия наноксидов с полярными и неполярными жидкостями, определению гидрофильных/гидрофобных свойств их поверхности в зависимости от структуры активных центров и модифицирования функциональными группами и полимерами. На основе полученных результатов разработаны высокодисперсные гидрофобные композиты и супергидрофобные покрытия, наполненные наночастицами оксидов. Исследована структура и физические свойства полимеров в межфазном слое композитов и показано, что длина полимерной цепи и способ модификации, а именно химическая прививка или физическая адсорбция, определяют соотношение между жесткой и подвижной фракциями полимера, что влияет на свойства композита в целом. Разработаны гибридные сорбенты на основе наноксидов и гидрофильных полимеров, таких как природные полисахариды, для сорбции ионов металлов из водных растворов. Показано, что адсорбционная активность таких композитов определяется морфологией, удельной поверхностью и структурой полисахарида, что проявляется в особенностях рН-зависимости адсорбции. Разработаны гибридные гидрогели на основе поли (N-изопропилакриламида), физически сшитые нанокompозитом наномагнетит/лапонит, которые продемонстрировали синергию функциональных свойств: резкий фазовый переход при физиологических температурах, повышение степени равновесного набухания и поглощающей способности, кооперативность дегидратации и магнитную чувствительность, что делает их перспективными материалами для биомедицинского применения.

Ключевые слова: смешанные оксидные нанокompозиты, гидродисперсии, агрегативная и седиментационная стабильность, адсорбция полимеров, гидрофильные-гидрофобные свойства, иммерсионное смачивание, полимер-оксидные композиты

Goncharuk O.V. Electrosurface and structural properties of aqueous dispersions of nanosized oxides of metals and silica and their stabilization. – Manuscript.

Thesis for a doctor degree of science in chemistry by specialty 02.00.11 – Colloid Chemistry – F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the establishment and systematic study of the relationship between the composition, surface structure and morphology of mixed nanooxides and the properties of their aqueous dispersions, namely zeta potential, rheological properties, aggregation and sedimentation stability. The structure and morphology of mixed nanooxides of different compositions, synthesized by the pyrogenic method and using deposition on the surface of the carrier, were preliminary investigated by a set of methods: SEM, low-temperature adsorption-desorption of nitrogen, X-ray diffraction, IR, and Auger spectroscopy. The influence on the stability of water-soluble non-ionic polymers, potential-determining and non-indifferent electrolytes, surfactants is considered. The features of the polymers adsorption from aqueous solutions and the polymer adsorption layer formation in aqueous dispersions have been studied. Special attention is devoted to the study of the hydrophilic/hydrophobic properties of mixed nanooxides, initial and modified with various functional groups and polymers. Based on the results obtained, the highly dispersed hydrophobic composites and superhydrophobic coatings filled with oxides nanoparticles have been developed. The structure and physical properties of polymers in the interfacial layer of composites have been investigated and it has been shown that the length of the polymer chain and the method of modification, namely chemical grafting or physical adsorption, determine the ratio between the rigid and mobile fractions of the polymer, which affects the properties of the composite as a whole. Composite materials based on nanooxides and hydrophilic polymers, such as natural polysaccharides, have been developed for the sorption of metal ions from aqueous solutions. It is shown that the adsorption activity of such composites is determined by the morphology, specific surface area, and polysaccharide structure, which is manifested in the features of the pH dependence of adsorption. Composite hydrogels based on poly (N-isopropylacrylamide) physically crosslinked by magnetite/laponite nanooxide composites have been developed, which have proved synergy of properties and multifunctionality: a sharp phase transition at physiological temperatures, an increased degree of equilibrium swelling, cooperative dehydration, enhanced absorbing capacity and magnetic sensitivity, which makes them promising materials for biomedical applications.

Key words: mixed nanooxide composites, aqueous dispersions, aggregative and sedimentation stability, polymers adsorption, hydrophilic-hydrophobic properties, immersion wetting, polymer-oxide composites.